GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

Digitized by Google

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO III, VOL. III.—1873

PALERMO
Ufficio tipografico di Michele Amenta
1873

Digitized by Google

INDICE DEGLI AUTORI

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

C

Digitized by Google

D

Digitized by Google

E

F

Digitized by Google

G

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

N

O

Digitized by Google

P

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

S

Digitized by Google

Digitized by Google

T

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Y

Digitized by Google

Z

Digitized by Google

INDICE DELLE MATERIE

A

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

B

Digitized by Google

C

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

F

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

J

Digitized by Google

Digitized by Google

N

O

Digitized by Google

P

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

T

Digitized by Google

U

V

Digitized by Google

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sulla pretesa emissione dell' ozono dalle piante. Ricerche sperimentali e considerazioni

di GIUSEPPE BELLUCCI

Prof. di Chimica nell'Università di Perugia

Scoutetten, medico a Metz fu il primo ad ammettere nel 1856 (1) che l'ossigeno, il quale sotto l'influenza della luce solare si sviluppa dalle piante, possiede le proprietà dell' ozono. Siffatta opinione però, tuttochè dedotta da risultamenti sperimentali, fu contradetta e dimostrata erronea da Cloez, il quale nello stesso anno 1856 istituì numerose ed accuratissime indagini onde assecurarsi se l'ossigeno il quale viene emesso dalle piante, possiede le proprietà dell'ozono (2) Le classiche esperienze di Cloez addimostrarono in modo incontestabile, che codesto ossigeno non ha che le proprietà ordinarie, e fecero conoscere nella maniera la più evidente, che il coloramento delle cartoline ozonoscopiche allo joduro potassico amidato, delle quali si era valso Scoutetten nelle sue ricerche, non attestava com'esso aveva interpretato, che l'ossigeno emesso dalle piante fosse dotato delle proprietà dell' ozono, ma rappresentava invece il risultamento di un' azione complessa che l' ossigeno ordinario, l' umidità e la luce esercitavano simultaneamente sulla cartolina suddetta, indipendentemente dall'intervento dell'ozono.

L' opposizione fatta da Cloez ai risultamenti sperimentali raggiunti da Scoutetten ed alle conclusioni da esso formulate, sollevò una lunga ed interessante discussione tra codesti due sperimentatori, a cui si aggiunse poi anche Bineau, i particolari della quale

(1) Scoutetten, L'ozone Paris, Masson 1856.

(2) Ann. de Chimie et de Physique 1857 t. 50, p. 80.

Digitized by Google

figurano nei resoconti dell'Accademia delle scienze di Francia (1). Sebbene le parti contendenti non giungessero in seguito di siffatta discussione a porsi d'accordo nella loro maniera di vedere, pure chiunque si faccia ad esaminare i particolari della discussione medesima, facilmente si accorgerà del poco valore che i risultamenti raggiunti da Scoutetten e le conclusioni da esso formulate posseggono, mentre nelle ricerche di Cloez, istituite con tutto il rigore scientifico che l'importanza della questione richiedeva, e nelle argomentazioni che esso seppe dedurne, troverà tale interesse, da assicurarsi per lor mezzo in modo assoluto, che l'ossigeno il quale, si emette dalle piante, non ha i caratteri dell'ozono.

Ciò non pertanto l' opinione contraria sostenuta da Scoutetten, sopravvisse alle stringenti argomentazioni di Cloez ed agli eloquenti risultamenti delle sue esperienze; e benchè sia stata addimostrata erronea fin dal 1856, pure si vede spesso invocata anche oggidì, e molte interpretazioni di fenomeni trovarono e trovano tuttora lor fondamento, sopra l'opinione, che l'ossigeno che sviluppano le piante, possegga le proprietà dell'ozono.

Dal 1856 al 1871 il patrimonio scientifico non si accrebbe di nuovi fatti relativi a siffatta questione, ove si trascurino i risultamenti sperimentali ottenuti da De-Luca in sullo scorcio dello stesso anno 1856 (2) in alcune sue ricerche sulla nitrificazione, e tutte quelle osservazioni praticate da molti con le cartoline ozonoscopiche esposte all'aria libera dappresso alle piante o alle parti di esse, e simultaneamente lungi da ogni sorta di vegetazione. I risultamenti però di quest'ultime osservazioni non hanno valore di sorta per la questione dell' emissione dell' ozone dalle piante, dal momento che il reattivo adoperato, la cartolina allo joduro potassico amidata, si colora indipendentemente dall'ozono, per cagione d'influenze numerose e variatissime le quali non si possono apprezzare a dovere e separare le une dalle altre. Le esperienze istituite da De-Luca starebbero a comprovare indirettamente l'emissione dell'ozono dalle piante; difatti avendo verificata la presenza dell'acido nitrico nell'aria proveniente da una serra e non in quella attinta lungi da vegetali, codesto sperimentatore ammise per dar ragione di codesto fatto, che l'ozono emesso dalle piante contenute nella serra, avesse ossidato l'azoto dell' aria, formando acido nitrico;

(1) Comptes Rendus de l'Academie 1856 t. 42 e 43.
(2) Comptes Rendus de l'Acad. 1856 t. 47 p. 865.

Digitized by Google

ciò che non sarebbesi potuto effettuare colà, dove per la mancanza delle piante, sarebbe mancato anche l' ozono per ossidare l'azoto. Contro siffatta maniera di vedere vi sarebbero però molte osservazioni da farsi, se lo stesso De-Luca non l'avesse esposta con tutta riserva e non avesse riconosciuto il bisogno di conferma per i risultamenti sperimentali raggiunti. Farò soltanto riflettere a tal riguardo, come una prova indiretta, quale sarebbe quella testè riferita, non avrebbe un valore significante per la risoluzione della questione, dal momento che le prove dirette addimostrerebbero il contrario di quanto essa starebbe a comprovare.

Riconoscendo l'importanza della questione e l' utile che ne sarebbe derivato alla scienza, se dessa fosse definitivamente risoluta, volli istituire alcune ricerche, che mi occuparono nei due anni 1871 e 1872. Ripetei anzitutto le principali esperienze, praticate fin dal 1856 da Scoutetten e Cloez, (1) ed ottenni dalle mie ricerche quegli stessi risultati che raggiunsero in precedenza codesti due sperimentatori. E ciò non deve far meraviglia ad alcuno, quando si pensi che la contestazione tra Scoutetten e Cloez si riferiva al modo particolare con cui ciascheduno di essi interpretava i risultamenti sperimentali ottenuti, riferendoli Scoutetten all' ozono, e Cloez all'azione complessa dell' ossigeno umido e della luce solare. Ciò che non si può scusare a Scoutetten, si è appunto il fatto, ch'esso si ostinò a riguardare giusta la sua maniera di vedere, senza curarsi di ripetere le ingegnose ed accurate esperienze di Cloez che la dimostravano falsa, e senza presentare mai dei fatti che contestassero in modo assoluto, i risultati che Cloez ottenne dalle sue ricerche, e le conclusioni da esso formulate.

La ripetizione delle esperienze istituite da Cloez e da Scoutetten, valse non solo ad assicurarmi che i risultamenti sperimentali da essi raggiunti erano esatti, ma a convincermi sempre più sulla giustezza dell'interpretazione che ne aveva dato Cloez. A me sembravan superflue nuove ricerche dirette a constatare se le piante sviluppano o no dalle lor parti verdi, ossigeno ozonato; pur tuttavia, siccome tutti non sono concordi a riguardare erronea la maniera di vedere di Scoutetten, e molti anche oggidì ritengono che le piante emettono ozono, immaginai nuove esperienze, i di cui particolari mi farò ora ad esporre.

Per mezzo di un gassometro faceva passare una corrente di aria

(1) Comptes Rendus de l'Academie 1856 t. 42 e 43—Scoutetten: L'ozone Paris Masson 1856.—Ann. de Ch. et de Phys. 1857 t. 50 p. 80.

Digitized by Google

entro una campana di cristallo tubulata, della capacità di 10 litri, la quale ricuopriva un vaso da fiori con piante viventi, oppure dei ramoscelli o foglie recentemente recise; prima di trovarsi nella campana, l'aria percorreva un tubo di vetro lungo sessanta centimetri, metà del quale era ricoperto all'esterno da carta nera; l' altra metà lasciata nelle condizioni ordinarie; dopo di essersi trovata nella campana, l'aria era costretta a percorrere un secondo tubo, identico a quello di sopra descritto, dopo il quale si versava nell'atmosfera. Nell'interno di ciascheduno dei tubi erano disposte due cartoline ozonoscopiche allo joduro potassico amidato, una delle quali in corrispondenza della porzione del tubo illuminata, l'altra di quella oscura. L'aria attraversava l'apparecchio con una velocità di 20 litri all'ora, era umida e conteneva un centesimo del suo volume di anidride carbonica; l'intiero apparecchio manteneva esposto alla luce solare diretta per tutta la durata dell'esperienza. Il tubo di vetro ricoperto per metà da carta nera, e per metà lasciato nelle condizioni ordinarie, fu prima di ogni altro immaginato da Cloez ed adoperato nelle sue ingegnose ricerche; Cloez però si valse per le speciali circostanze in cui sperimentava, di un solo tubo così costrutto, che disponeva in un particolare apparecchio all'uscita del gas emesso da piante acquatiche sotto l'influenza della luce.

Nella prima serie delle mie ricerche istituite con l'apparecchio di sopra descritto, e perciò in condizioni diverse da quelle in cui si trovò Cloez, credetti opportuno adoperare due tubi, anzichè uno solo, onde porre a confronto il coloramento delle cartoline tenute nel secondo, con quello delle cartoline tenute nel primo, e trarre da ciò conclusioni maggiormente interessanti.

Nello specchietto seguente ha raccolto i risultati ottenuti dalla prima serie delle mie ricerche, istituite in ore comprese tra le 10 a. e le 4 p. di ciascun giorno.

Digitized by Google

DATA	DURATA IN ORE DELL' ESPERIENZA	STATO DEL CIELO	INDICAZIONE DELLE PIANTE O PARTI DI PIANTE COLLOCATE ENTRO LA CAMPANA	PRIMO TUBO		SECONDO TUBO	
				Parte illuminata	Parte oscura	Parte illuminata	Parte oscura
			Piante intiere viventi				
22 luglio 71	1	senza nubi	*Pelargonium hortulanorum*	0,5	0,	0,5	0,
id.	3	id.	idem	2,	0,	1,5	0,
3 agosto	3	id.	*Pelargonium odoratissimum*	2,5	0,	2,5	0,
id.	3	id.	idem	3,	0,	3,	0,
8 id.	2	poche nubi	*Thymus vulgaris*	1,5	0,	1,5	0,
id.	3	id.	idem	3,	0,	3,	0,
10 id.	3	id.	*Dictamus albus*	3,5	0,	3,5	0,
id.	1	id.	idem	0,	0,	0,5	0,
12 id.	3	id.	*Lactuca-sativa*	2,	0,	2,	0,
id.	3	id:	idem	3,	0,	3,	0,
19 id.	3	id.	Zolla erbosa con *Triticum repens* e *Trifolium repens*	2,	0,	2,5	0,
id.	3	id.	idem	2,5	0,	2,5	0,
			Parti di piante recentemente recise				
21 id.	1	senza nubi	Foglie di *Lactuca sativa*	1,	0,	1,	0,
id.	2	id.	idem	1,	0,	1,5	0,
27 id.	2	id.	Ramoscelli di *Salvia officinalis*	1,	0,	0,5	0,
id.	2	id.	idem	1,	0,	1,	0,
29 id.	2	poche nubi	Ramoscelli di *Iuniperus virginiana*	2,	0,	2,	0,
id.	2	senza nubi	idem	2,5	0,	2,5	0,
14 agost. 72	3	poche nubi	Foglie di *Acer platanoides*	1,5	0,	2,	0,
id.	3	id.	idem	2,5	0,	2,5	0,

L'esame dei risultamenti sperimentali esposti nel quadro precedente conduce alle conclusioni seguenti:

1. La colorazione assunta dalle cartoline poste nelle porzioni dei tubi illuminate, non può riferirsi all' ozono che si potrebbe ammettere esistente nell'aria che attraversò l'apparecchio, perchè in tal caso anche le cartoline, le quali trovavansi nelle porzioni

Digitized by Google

de' tubi ricoperte da carta nera dovevano rimanere impressionate nella stessa guisa delle altre. L'assoluta inalterabilità delle cartoline poste nella porzione nera dei tubi, tanto nel caso in cui questa susseguiva, quanto in quello in cui precedeva la parte illuminata dei tubi medesimi, avvalora maggiormente la conclusione testè formulata.

2. L'intensità del coloramento assunto dalla cartolina della parte illuminata del tubo posto all'uscita dell'aria dall'apparecchio, corrispondente, tranne leggerissime, e trascurabili differenze ora negative, ora positive, all'intensità del coloramento offerto dalla cartolina, che si trovava nella porzione illuminata del tubo, collocato all'ingresso dell' aria nell' apparecchio, esclude in modo assoluto l'opinione, che l'attività chimica dell'aria, attestata dal coloramento medesimo, fosse dipendente dall'ozono emesso dalle piante o parti di piante situate entro la campana. Invero se la corrente dell'aria che attraversava l'apparecchio si fosse caricata di ozono, allorchè si trovò in presenza delle parti verdi delle piante, oltrechè sarebbesi dovuta colorare anche la cartolina esistente nel secondo tubo riparato dalla luce, quella corrispondente alla porzione illuminata, avrebbe dovuto presentare un coloramento maggiore della corrispondente cartolina tenuta nel tubo d'ingresso.

3. Esclusa per le considerazioni precedenti la presenza dell' ozono, l'inalterabilità delle cartoline riparate dalla luce e l'alterazione subita da quelle tenute nella porzione illuminata dei tubi, comprovano la giustezza della maniera di vedere di Cloez, il quale riferisce all'azione complessa e simultanea, dell' ossigeno umido e della luce solare, il coloramento che assumono in molti casi le cartoline ioduro amidate, indipendentemente dall'ozono.

4. Essendosi per l'esperienze istituite con piante viventi, addimostrato in modo evidentissimo, che l' ozono non viene emesso dalle parti verdi de' vegetali, anche i risultamenti ottenuti adoperando parti di piante recentemente recise, acquistano un valore, sapendosi, che la funzione *clorofillica* seguita ad aver luogo ne' vegetali anche nelle parti verdi di piante recise, dalle quali si ottengono gli stessi prodotti che si hanno da piante viventi (1).

(1) La fisiologia generale non stabilisce oggi nessuna differenza tra animali e piante in quanto alla funzione della respirazione. Ogni essere vivente animale o vegetale respira, ed ogni respirazione è rappresentata da un assorbimento di ossigeno e da una emissione di anidride carbonica.

Fino ad ora furono confusi sotto la designazione generale di respirazione vegetale

Digitized by Google

5. Si conosce il fatto che molti olii essenziali emanantisi da' vegetali posseggono la proprietà di trasformare parte dell' ossigeno ordinario in ozono, cosichè cartoline ozonoscopiche poste in atmosfere ove si trovano olii essenziali forniti di codesta proprietà, accusano la presenza dell'ossigeno attivo. Ora qualcheduna delle piante viventi o di quelle recise, da me adoperate nell'esperienze surriferite, gode della proprietà di esalare olii essenziali, mentre altre sono intieramente destituite di siffatta virtù. Tenendo conto di ciò, sarebbesi dovuto verificare nell'aria che si trovò in presenza delle piante odorose, un' attività chimica maggiore di quella dell' aria che fu a contatto di piante inodore, non per l'ozono emesso dalle piante, ma per l' ozono formatosi mercè gli olii essenziali contenuti nell' aria medesima; le cartoline esistenti nel secondo tubo avrebbero dovuto manifestare codesta accresciuta attività, fornendo coloramenti più intensi nel caso delle piante odorose, ed inoltre presentandosi alterata anche la cartolina tenuta nella porzione oscura del tubo medesimo, per cagione della corrente di aria ozonata che le sarebbe venuta a contatto. I risultamenti sperimentali raggiunti non concordano però con siffatta maniera di vedere, ed io credo di doverne riferire la cagione, come dimostrerò meglio in un'altra mia memoria sulle virtù ozonogeniche degli olii essenziali, 1. alla tenuissima quantità degli olii essenziali che deve essersi

due ordini di fenomeni ben differenti, mentre fra di essi non esiste in comune altro legame, se non che quello di consistere entrambi in uno scambio di gas tra la pianta e l'atmosfera; essi sono però opposti nella loro essenza, e mentre uno ha per risultato un assorbimento di anidride carbonica e un emissione di ossigeno, l'altro è rappresentato da un assorbimento di ossigeno e da un' emissione di anidride carbonica.

Nel primo caso vi ha nella pianta un deposito di carbonio, che serve al suo accrescimento; questo fenomeno è dunque un vero atto di nutrizione, di riduzione, che deve essere distinto dagli atti respiratori propriamente detti.

Bernard ha proposto di indicare codesta funzione col nome di *funzione clorofillica*, essendo propria esclusivamente degli organi a clorofilla e verificandosi perciò unicamente negli organi verdi, foglie, fusti e frutti, sotto l'azione indispensabile della luce solare. (Vedi l'interessante lezione fatta da Bernard al Museo di Storia naturale di Parigi nel 1872, nel giornale « La revue scientifique » 2 serie — 2 année p. 170).

Le belle esperienze di Boussingault hanno poi addimostrato, come le parti verdi delle piante tenute in presenza della luce solare, ma in un'atmosfera di anidride carbonica pura, soffrono una profonda modificazione nella proprietà decomponente della clorofilla, la quale rimane paralizzata nella sua funzione in seno di codesto mezzo asfissiante; perchè la funzione si compia normalmente è necessario che nell'ambiente in cui vivono delle piante, si trovi oltre all'anidride carbonica una certa quantità di aria o di ossigeno, affinchè la clorofilla possa respirare nello stesso tempo che funziona.

Digitized by Google

sviluppata delle piccole piante viventi da me adoperate, o dalla limitata quantità delle parti di piante recise; 2. a che non tutti gli olii essenziali hanno la proprietà di convertire in ozono l'ossigeno ordinario, e quelli in cui si manifesta, la posseggono con intensità diversissima, molti richieggono una esposizione alla luce solare diretta, abbastanza prolungata, prima di presentarla, cosichè l' inattività degli olii essenziali emanatisi dalle piante adoperate, potrebbe anche riferirsi alla breve durata delle esperienze istituite.

Mi sembrano qneste le conclusiomi principali che possono farsi derivare dalla prima serie di ricerche da me istituite, dalle quali risulta addimostrato non essere allo stato di ozono, l'ossigeno che si sviluppa dalle parti verdi delle piante.

SECONDA SERIE DI ESPERIENZE

Cloez, avendo raccolto con i mezzi ordinarii una certa quantità di gas sviluppato da piante acquatiche per l' azione della luce, pose a contatto di esso una cartolina sensibile allo ioduro potassico amidato, e sebbene ve la mantenesse per sei ore di seguito, pure non verificò in essa alcun'alterazione, che accennasse alla presenza dell'ozono. Il gas su cui prese a sperimentare conteneva 85,7 per cento di ossigeno. Potendo però supporsi che il gas sviluppato dalle piante nell' esperienza precedente avesse perduto i caratteri dell'ozono in quel breve intervallo di tempo, che occorse per raccoglierne una sufficiente proporzione, Cloez ripetè la prova, ponendo nella parte orizzontale dello stesso tubo adduttore del gas, aggiustato al recipiente generatore, due cartoline sensibili, una nella prima porzione del tubo, coperta da carta nera, l'altra nella porzione susseguente illuminata; codesta parte orizzontale del tubo adduttore, in cui trovavansi le due cartoline, misurava trenta centimetri. Per siffatta costruzione dell'apparecchio il gas ossigeno si trovava a contatto con le cartoline reagenti non appena prodottosi, e se realmente esso era fornito delle proprietà dell'ozono, queste dovevansi manifestare non solo sulla cartolina tenuta esposta alla luce, ma anche in quella riparata dalla sua azione. Il volume del gas umido che attraversò entrambe le cartoline misurò litri 2,25; quella corrispondente alla porzione oscura del tubo, precedente all'altra, e prima perciò a risentire l'azione della corrente gassosa, fu trovata bianca, come allorquando vi fu posta; l'altra tenuta nelle stesse condizioni, ma sottoposta all'azione della

Digitized by Google

luce, si rinvenne fortemente colorata, per una causa che certo non era dipendente dalla presenza dell'ozono, e che Cloez giustamente attribuì all'azione complessa dell'ossigeno umido e della luce solare. Queste esperienze, che io ho ripetute, ottenendo da esse risultamenti conformi a quelli precedentemente raggiunti da Cloez, comprovano pertanto come l'ossigeno, che sviluppano le piante, non è fornito delle proprietà dell'ozono; non ostante però l'evidenza di siffatte ricerche, pure i risultati segnalati nel 1856 da Cloez non furono accolti da tutti; molti proseguirono a ritenere la falsa credenza dell'emissione dell'ozono dalle piante, e senza apprezzare a dovere la ingegnosa disposizione dell'apparecchio immaginato da Cloez ed i particolari che si verificarono nelle sue esperienze, si disse perfino, per dar ragione del coloramento della cartolina illuminata, e dell'inalterabilità offerta dalla cartolina tenuta all'oscuro, che la luce valeva a mantenere all'ossigeno le proprietà dell'ozono, proprietà che si perdevano nell'oscurità. Quantunque decisive e valide a risolvere la questione, le esperienze istituite da Cloez lasciarono pertanto in molti dei dubbî; e si fu appunto per eliminarli e per togliere qualunque obiezione, che si fosse potuta sollevare sull'argomento, da coloro che sostengono ancora che le piante emettono ozono, che io immaginai altre esperienze, delle quali darò ora relazione.

Per indagare se l'ossigeno sviluppato dalle piante possedesse i caratteri dell'ozono, mi parve opportuno di non attendere che codesto gas si allontanasse dalle piante medesime, e addimostrasse la presenza o assenza dell'ozono più o men lungi da esse; ma ponendo le piante in un mezzo rappresentato esso stesso da un reattivo dell'ozono, procurai che il gas secrèto dalle piante per azione della luce solare, addimostrasse immediatamente, non appena sviluppato, se possedeva o nò i caratteri dell'ozono. A tal fine raccolsi in un recipiente di cinque litri di capacità, dell'acqua in cui aveva disciolto alla pressione ordinaria un miscuglio gassoso a parti uguali, di aria e di anidride carbonica; aggiunsi ad essa per ogni litro 50cc. di soluzione titolata di ioduro potassico ad $^1/_5$ e 50 cc. di soluzione di amido recentemente ottenuta (1); nel liquido così preparato immersi poi ramoscelli di piante o foglie di

(1) Distinguo col nome di *soluzione di amido*, il liquido ottenuto stemprando prima a freddo, poi a caldo 10 grammi di polvere di amido in 100 grammi di acqua e poi reso limpido mercè filtrazione.

Digitized by Google

piante aeree ed acquatiche, recise da poco tempo, e dopo aver aggiustato al collo del recipiente un tubo diritto di sicurezza, per l'uscita dell'acqua e per l'introduzione dell'aria, nonchè un tubo adduttore, che doveva condurre il gas che si sviluppava dalle piante, sotto una provetta, esposi l'intiero apparecchio alla luce solare.

Le condizioni particolari in cui queste esperienze furono istituite, nonchè la natura delle piante adoperate, il volume del gas ottenuto e la proporzione di ossigeno che questo conteneva, rilevansi dal quadro seguente:

Digitized by Google

DATA	ESPOSIZIONE ALLA LUCE DIRETTA SOLARE		INDICAZIONE DELLE PIANTE ADOPERATE	VOLUME GASSOSO OTTENUTO CC.	OSSIGENO IN 100 VOLUMI DI GAS	OSSERVAZIONI
	DURATA IN ORE	CONDIZIONI				
1871						
Luglio 23	9	senza nubi	Prunus Lauro-caerasus	959	74,7	I volumi gassosi notati sono ridotti a 0° ed a 760 mm. di pressione.
Agosto 3 e 4	14	7 ore senza nubi, 7 ore cielo coperto	Taxus baccata	1302	73,8	
» 10 e 11	13	6 ore senza nubi, 7 ore cielo coperto	Juniperus virginiana	1807	85,0	
» 10	7	senza nubi	Abies taxifolia	769	75,1	
» 10	11	id.	Buxus sempervirens	1254	89,3	
» 19	8	poche nubi	Fabiana imbricata	1775	79,6	
» 29	7	senza nubi	Tuja orientalis	1350	81,6	
» 29	7	id.	Fabiana imbricata	1121	77,3	
Settembre 1	6	id.	Juniperus virginiana	1694	89,2	
1872						
Settemb. 5 e 6	10	id.	Juniperus virginiana	2824	84,1	
» 7	6	id.	Potamogeton crispus (1)	1027	84,9	(1) provenienti dal lago Trasimeno.
» 9	5	id.	Myriophyllum verticillatum (1)	1212	76,7	
» 10	7	id.	Moruś alba	2298	80,8	

Digitized by Google

A complemento dei risultati riassunti nel quadro precedente, devo ora segnalare il fatto, che maggiormente interessa per la nostra questione, rappresentato dall'inalterabilità assoluta offerta in tutte le esperienze istituite, dal liquido in cui si trovavano immerse le piante indicate. Si conosce l' estrema sensibilità che lo ioduro potassico possiede per l' ozono, e si sà che per suo mezzo si riescono a svelarne proporzioni tenuissime, le quali sfuggono all'odorato ed oltrepassano il limite di sensibilità, che altri corpi posseggono per l'ozono medesimo. Ora se si tien conto del volume gassoso sviluppato dalle piante nelle ricerche da me istituite, del quantitativo di ossigeno che esso possiedeva, e delle speciali condizioni in cui si trovava il gas emesso dalle parti verdi delle piante, credo si possa asserire senza ombra di dubbio, che codesto gas non conteneva in alcun modo dell'ozono. Se l'ossigeno che sviluppano le piante sotto l'influenza della luce solare, fosse realmente dotato delle proprietà dell'ozono, come taluno asserisce e sostiene, il liquido adoperato nelle ricerche da me istituite, non doveva serbarsi inalterato, ma ad ogni bollicina di gas che appariva sulla superficie delle foglie immerse, o che attraversava il liquido medesimo, avrei dovuto constatare la reazione caratteristica dell'ozono, il colore azzurro cioè dell'amido iodurato. Nelle condizioni in cui presi a sperimentare, era evitata anche la possibilità, che l'ozono ove realmente si fosse emesso dalle piante, avesse potuto perdere per qualunque causa le sue proprietà, convertendosi in ossigeno ordinario, prima di giungere ad esercitare la sua azione sul reattivo, che doveva svelarne la presenza.

La condizione in cui mi son posto nell'esperienze precedenti di avere adoperato parti di piante aeree od acquatiche recentemente recise, e non piante intiere, viventi, potrebbe forse lasciare libero il campo ad una obiezione, la quale ove non fosse contradetta, potrebbe infirmare la validità dei risultati raggiunti. Si potrebbe dire diffatti, che l' essersi assicurato, che parti di piante aeree o acquatiche non sviluppano ozono, non esclude il principio ch' esso possa emettersi da piante intiere viventi e perciò in condizioni normali, nell'esercizio delle loro funzioni; di maniera che l'esperienze precedenti tacendo su quest' ultimo principio, lascerebbero sempre irresoluta la quistione dell'emissione dell'ozono dalle piante viventi. Sebbene per parecchie considerazioni, l'esposizione delle quali mi porterebbe ora troppo in lungo, io non potessi accordare a siffatta obiezione un valore sufficiente a contestare i risultamenti

Digitized by Google

delle esperienze precedenti, pure mi volli corredare di fatti, i quali escludessero intieramente anche l'obiezione medesima, e controllando quelli precedentemente raggiunti, valessero ad assicurare l'erroneità dell'opinione, che ammette uno sviluppo di ozono dalle parti verdi delle piante.

I risultati di queste nuove ricerche furono ottenuti nelle condizioni seguenti; con mezzi opportuni procurava che i ramoscelli di piante aeree viventi, senza reciderli dalla pianta madre di cui facevano parte, fossero immersi, in grandi bicchieri, ove si trovava una quantità bastante di acqua contenente in dissoluzione aria ed anidride carbonica, ioduro potassico, nella proporzione di 10 grammi per litro, e cinquanta centimetri cubici di soluzione di amido. I ramoscelli delle piante stavano immersi in codesto liquido finchè lo svolgimento delle bollicine gassose si faceva regolare, copioso; nessuna però delle esperienze in siffatta guisa istituite durò mai meno di un'ora. Le piante aeree su cui presi a sperimentare furono: *Prunus lauro-caerasus, Taxus baccata*, *Iuniperus virginiana*, *Buxus sempervirens*, *Fabiana imbricata*, *Morus alba*, *Quercus robur*, *Nerium oleander*, *Aevonimus japonica*.

Relativamente alle piante acquatiche istituì un'esperienza, valendomi di alcune piante viventi rigogliose in un acquario nel di cui suolo avevano gettato radici da oltre un mese; codeste piante erano rappresentate da una *Chara vulgaris*, da un *Potamogeton crispus* e da una graminacea, comune negli stagni, ma che non riuscì a determinare esattamente. Nel giorno 12 settembre 1872 sostituì all'acqua comune che si conteneva nell'acquario, il liquido composto precedentemente indicato. Approfittai ancora in altre ricerche delle ordinarie conferve filamentose degli stagni, che tenni immerse nel liquido medesimo. Tutte queste esperienze furono da me praticate nella prima quindicina del mese di settembre 1872, periodo di tempo nel quale il cielo fu a Perugia costantemente sereno; il recipiente in cui immergeva i ramoscelli di piante aeree, o in cui si trovavano le piante acquatiche, era da me tenuto alla luce diretta solare, in ore che furono sempre comprese tra le 11 ant. e le 3 pom.

Il risultato finale di codeste mie ricerche può essere espresso con le seguenti parole: « qualunque fosse la pianta adoperata, non verificai in nessun caso il coloramento del liquido in cui si trovava un reattivo sensibilissimo dell'ozono ed attraverso il quale

Digitized by Google

si svolgeva il gas proveniente per l'azione della luce, da piante aeree ed acquatiche viventi. »

Addimostratosi così col sussidio dei fatti che l'ozono non si sviluppa dalle parti verdi delle piante viventi, tenute sotto l'azione della luce, perde ogni valore l'obiezione precedentemente indicata, ed i risultamenti delle esperienze istituite con parti recise di piante aeree ed acquatiche, corrispondenti a quelli ottenuti da piante intiere e viventi, valgono come questi ultimi, a contestare in modo assoluto il principio dell'emissione dell'ozono dalle piante.

TERZA SERIE DI ESPERIENZE

Dopochè per l'esperienze istituite nell'anno 1871, io mi era assicurato che l'ossigeno emesso dalle piante, non possiede le proprietà dell'ozono, venni a conoscere alcuni lavori del prof. Antonio Selmi, *sul miasma palustre* (1), ne' quali l'autore ammettendo l'emissione dell'ozono dalle piante, formulava sopra questa maniera di vedere parecchie deduzioni, l'interesse delle quali sarebbe davvero grandissimo, se la base su cui si trovano fondate, meritasse quella fiducia che in essa ripose l'autore. A sostegno di codesta opinione il prof. A. Selmi invocava le osservazioni di Scoutetten, i risultati delle proprietà ozoniche dell'aria esaminata in diverse condizioni dall'Houzeau, a Rouen, la prova indiretta che poteva trarsi dalle esperienze del prof. De-Luca sulla nitrificazione, ed infine riferiva i risultati di alcune sue ricerche appositamente istituite per assicurarsi della validità dell'opinione medesima.

Io non mi fermerò qui ad esaminare il merito dei singoli argomenti invocati dal prof. A. Selmi, parte dei quali si trovano oppugnati dalle esperienze di Cloez e da quelle che io stesso istituì recentemente, esposte in questa medesima memoria, e rimanderò il lettore che desiderasse conoscere la validità che può assegnarsi agli argomenti suddetti ad un altro mio lavoro, in cui raccolsi quanto si riferiva alle opinioni enunciate dall'autore ed all'esperienze da esso istituite (2). Tacerò pure sopra una parte delle esperienze fatte dal prof. A. Selmi con le solite cartoline ozonospiche, esperienze facilmente contestabili, come può vedersi nel mio lavoro sopra indicato, per fermarmi esclusivamente sopra una serie

(1) Padova, Salmin 1870 e 1871.

(2) Sulle opinioni ed esperienze del prof. Antonio Selmi relative all'ozono. — Perugia, Santucci 1872.

Digitized by Google

di ricerche fatte dall'autore, i risultamenti delle quali potrebbero essere creduti validi a sostenere l'emissione dell'ozono dalle piante, quante volte non fossero contestati.

Partendo dal fatto che l'ammoniaca, la quale si faccia cadere in un recipiente ove si trovi ossigeno ozonato, si converte in azotato ammonico, il prof. A. Selmi fece gorgogliare per una giornata intiera l'aria che usciva da una campana, sotto la quale vegetavano alcune piante, in un tubo da prova contenente un poco di ammoniaca, onde avere nella presenza del nitrato ammonico, che nel caso dello sviluppo dell'ozono da' vegetali sarebbesi constatato nell'ammoniaca, una prova indiretta dell'emissione dell'ossigeno attivo dalle piante medesime. E difatti il prof. Selmi facendo evaporare completamente in un bagno caldo ad 80° l'ammoniaca adoperata, e trattando poscia il residuo con acido solforico e solfato ferroso, osservò segni sicuri di formazione di prodotti ossigenati dell'azoto (1). Siffatta esperienza fu dall'autore riferita fin dal 1865 in un suo lavoro sull'assimilazione dell'azoto nella vegetazione (2), e ripetuta poi nel 1871, variandola in parte, come risulta dalla seguente descrizione, che ne dà lo stesso prof. Selmi. « Una campana della capacità di 10 litri, venne riempita di foglie di gelso fresche ed entro alla medesima fu versata fino a riempirla, una soluzione di anidride carbonica nell'acqua. La parte superiore della campana era tubulata e conduceva i prodotti gassosi che ne emanassero attraverso ad una piccola quantità di ammoniaca serbata in un tubo da prova. L'ossigeno che si svolse durante le 5 ore in cui la campana ricevette la luce, giunse a due litri e mezzo. Per assicurarmi che vi era rimasto dell'acido azotico, che si combinò coll'ammoniaca, l'assaggiai col metodo del Boussingault, il quale consiste nel far scolorare una piccola porzione di acqua tinta col solfato d'indaco, trattando il residuo con acido solforico concentrato ».

« Ne ottenni non dubbî segni di formazione di acido azotico, il quale ancora si mostrò facendo reagire altra porzione di ammoniaca con acido solforico e protosolfato di ferro. E non contento di questo ne conseguii gli stessi indizî, quando analizzai la sostanza che aveva raccolto, ed era stata in contatto coll'ossigeno che svolgevasi dalle piante, mediante l'azotometro di Knop. » (3)

(1) Op. cit. 1870 pag. 108.
(2) Giornale Agrario toscano 1865, pag. 146.
(3) Op. cit. 1871, pag. 121.

Digitized by Google

Egli è evidente che i risultamenti delle esperienze ora esposte istituite dal prof. Selmi, non sottoposte a discussione ed a controllo, ma presi tali e quali l'autore li ha segnalati, sarebbero del più valido appoggio per sostenere l'emissione dell'ozono dalle piante, e rappresenterebbero realmente il sostegno più efficace, di cui potrebbe disporre la scienza, per combattere la maniera di vedere di coloro che negano l'emissione dell'ozono da' vegetali. Riferendo le sue esperienze, sembrava al prof. Selmi che non vi fossero osservazioni da farsi ai risultati ottenuti; ma, come ora passerò a dimostrare, non solo possono sollevarsi obiezioni contro di essi, ma invocando il sussidio delle esperienze precedenti di Cloez, e di quelle da me istituite, esposte in questa stessa memoria, e valendomi del risultato che ottenni da nuove ricerche sperimentali a cui appositamente attesi, si può contestare in modo assoluto quell'apparente validità che essi posseggono.

La semplice discussione difatti dei risultamenti raggiunti dal prof. A. Selmi, mi faceva dubitare dell'importanza che questi avrebbero ritenuto per convalidare l'opinione dell'emissione dell'ozono dalle piante, poichè se l'acido azotico constatato da questo sperimentatore proveniva realmente dall'ossidazione dell'ammoniaca operata dall'ozono sviluppato dalle piante impiegate, codest'ozono doveva essersi a sua volta manifestato e nelle mie esperienze e in quelle precedenti di Cloez, mentre, sebbene fossero indagini dirette, non se ne era ottenuto alcun indizio; riflettendo in tal guisa, io concludeva, che l'acido azotico constatato nelle sue ricerche dal prof. Selmi doveva avere una derivazione affatto indipendente da quella, stabilita dall'autore, da non comprovare perciò nemmeno indirettamente, lo sviluppo dell'ozono dalle piante.

Siffatta conclusione rimaneva poi avvalorata dal tener conto del fatto che le condizioni particolari in cui il prof. A. Selmi istituì la prima esperienza di sopra riferita, erano quasi del tutto taciute, cosichè non si poteva da quelle rese cognite dedurre, se il risultato fosse stato raggiunto in condizioni tali da eliminare ogni sorgente di errori che potesse falsarne il significato. Molto opportunamente pertanto il prof. Selmi ripetè cosiffatto esperimento; le condizioni in cui si pose allorchè istituì l'ultima indagine di sopra ricordata, si presentano molto più opportune di quelle che si verificarono nella prima, ed il risultamento segnalato deve perciò ritenersi molto più attendibile, di quello raggiunto nella precedente ricerca.

Digitized by Google

Comunque fosse peraltro non potendo riuscire a conciliare i risultati delle ricerche di Cloez e mie, con quelli ottenuti dal prof. A. Selmi, nè potendo formularmi un'esatta interpretazione di quest'ultimi, ricorsi all'esperienza, ponendomi nelle condizioni seguenti.

Nel solito recipiente di cui mi servii per le ricerche esposte di sopra nella seconda serie, posi dell'acqua contenente in dissoluzione un miscuglio gassoso a parti eguali di aria e di anidride carbonica, ed immersi in essa ramoscelli o foglie delle tre piante seguenti: *Iuniperus virginiana*, *Potamogeton crispus*, *Morus alba;* congiunsi questo recipiente per mezzo di un breve tubo adduttore ad un saggiuolo ordinario contenente 10 centimetri cubici di soluzione assai concentrata di ammoniaca, guidando poi per mezzo di un secondo tubo adduttore il gas che attraversava l'ammoniaca, in un recipiente collettore, onde raccoglierlo e misurarne il volume. L'intiero apparecchio così costrutto disposi in una terrazza alla luce diretta del sole per tutta la durata dell'esperienza, istituendo in siffatta maniera sei saggi, tre dei quali nelle precise condizioni suesposte, tre con la semplice differenza di aver aggiunto al liquido in cui si trovavano immerse le piante, determinate quantità di soluzione di joduro potassico e di amido. Con ciò mi prefiggeva raggiungere risultamenti concludentissimi validi a controllarsi reciprocamente ed a risolvere in modo definitivo la questione. Difatti se nelle prime tre ricerche in cui le piante si trovavano immerse nell'acqua ordinaria contenente anidride carbonica, e perciò nelle condizioni medesime in cui sperimentò il prof. Selmi, avessi constatato la presenza dell'acido nitrico nella soluzione ammoniacale, corrispondentemente a quanto si ottenne da questo sperimentatore, nelle altre ricerche non doveva raggiungere lo stesso risultato, se la formazione dell'acido nitrico dipendeva dall'ozono emesso dalle piante. Invero lo joduro potassico che si trovava nel liquido in cui l'ozono sarebbesi sviluppato, lo avrebbe immediatamente assorbito e mercè la presenza dell'amido avrebbe reso manifesta la reazione che s'andava ad effettuare. Se al contrario la formazione dell'acido nitrico era indipendente dall'ozono, e la sua formazione proveniva in modo diverso da quello stabilito dal prof. A. Selmi, come mi facevano presupporre le considerazioni fondate sulle esperienze, che negavano l'emissione dell'ozono dalle piante, avrei dovuto in tal caso constatare la presenza dell'acido nitrico nell'ammoniaca, a risultato di tutte le mie ricerche.

Digitized by Google

Le condizioni particolari verificatesi nelle sei ricerche da me istituite, nonchè parte dei risultamenti ottenuti trovansi raccolti nello specchietto seguente, avvertendo che l'esperienze designate coi numeri 1, 3, 5, sono quelle stesse che figurarono nel quadro precedente della seconda serie delle mie ricerche, essendomi prevalso di questi stessi risultati, anche per contestare la emissione dell'ozono dalle piante, mettendoli in serie con gli altri.

NUM. D'ORDINE	DATA 1872	DURATA DELL'ESPERIENZA IN ORE	INDICAZIONE DELLE PIANTE ADOPERATE	VOLUME GASSOSO OTTENUTO	OSSIGENO IN 100 PARTI DI VOLUME GASSOSO	OSSERVAZIONI
1	5 e 6 sett.	10	*Juniperus virgiana*	2824	84,1	con joduro potassico ed amido nel liquido in cui erano immerse le piante (1).
2	8 »	5	idem	1031	82,5	senza
3	7 »	6	*Potamogeton crispus*	1027	84,9	con
4	11 »	6	idem	1204	85,2	senza
5	10 »	7	*Morus alba*	2298	80,8	con
6	12 »	8	idem	1587	81,0	sènza

Prima di riferire sopra i risultati delle indicazioni dirette a svelare la presenza dell'acido nitrico nell'ammoniaca, dirò che nelle tre esperienze distinte coi numeri 1,3 e 5 il liquido in cui si trovavano immerse le piante, non presentò la colorazione caratteristica dell'amido jodurato, ciò che avrebbe dovuto manifestare se l' ossigeno sviluppato dalle piante avesse posseduto i caratte ri dell'ozono.

L' ammoniaca esistente nei saggiuoli impiegati nelle sei esperienze precedenti, fu pòi adoperata per indagare se conteneva ni-

(1) Nei giorni in cui furono istituite codeste esperienze il cielo fu sempre sereno e nelle ore indicate, non una nube oscurò il sole.

Digitized by Google

trato ammonico nella maniera seguente; divisi anzitutto il liquido ammoniacale esistente in ciaschedun tubetto in tre porzioni approssimativamente eguali; coll'aiuto del calore discacciai l'eccedenza dell'ammoniaca, e cimentai il liquido; 1. con acido solforico e solfato ferroso; 2. con soluzione disolforica d'indaco; 3. col metodo sensibilissimo proposto da Schoenbein (1) consistente nel trattare previamente il liquido con limatura finissima di zinco puro, onde operare la riduzione di un azotato in azotito, se il primo esistesse nel liquido in esame e poi saggiarlo con joduro potassico, amido ed acido solforico allungatissimo, per mettere in rilievo la presenza dell'azotito.

Qualunque fosse il metodo di ricerca adoperato non giunsi però a verificare la presenza dei prodotti ossigenati dell'azoto nell'ammoniaca impiegata nelle sei ricerche precedenti, attraversata dal gas emesso da alcune piante mercè l'azione della luce solare. Avrei ricorso all'impiego dell'azotametro di Knop, se i saggi qualitativi mi avessero accertato dell'esistenza del nitrato ammonico e ne avessi voluto determinare le proporzioni; nel caso però in cui mi trovai, con indagini qualitative tutte negative, mi sembrò inutile adoperare l'apparecchio suddetto. Nell'ammoniaca trovai proporzioni sensibilissime di carbonato ammonico, formato come facilmente s'intende, per opera dell'anidride carbonica sciolta nell'acqua, parte della quale allontanandosi dal liquido venne a contatto con l'ammoniaca e vi entrò in combinazione; piccoli cristalli di carbonato ammonico si presentavano difatti durante l'esperienza, nella porzione interna del tubo di sviluppo immerso nell'ammoniaca, tenuta in secco dalla corrente gassosa che l'attraversava.

Io non so darmi ragione, ne mi farò qui ad istituire indagini riguardo alla derivazione dell'acido nitrico constatato dal prof. A. Selmi; quello che può accertarsi in modo assoluto si è, ch'esso non potè provenire in alcun modo dall'azione dell'ozono emesso dalle piante sull'ammoniaca, perchè esperienze concludentissime, quali son quelle di sopra riferite escludono affatto codesta emissione.

Tenendo conto dei risultati negativi raggiunti in questa terza serie delle mie ricerche, risultati che contraddicono intieramente quelli ottenuti dal prof A. Selmi, è a ritenersi che qualche causa particolare, che meriterebbe di essere precisata, indipendentemente sempre però dall'azione dell'ozono emesso dalle piante, azione che

(1) Fresenius, Traité d'analyse qualitative. Paris Savy 1866 p. 241.

Digitized by Google

rimane eliminata in modo assoluto, concorresse nelle sue ricerche ad ottenere un risultato, che a me non fu dato raggiungere, tuttochè mi ponessi nelle condizioni medesime in cui si trovò il prof. A. Selmi.

La prova indiretta pertanto che poteva trarsi dall' esperienze del prof. A. Selmi in favore dell'emissione dell'ozono dalle piante, e sulla quale sembrava all' autore non vi fossero osservazioni da farsi, risulta invece per opera delle esperienze testè riferite e per le considerazioni precedenti, destituita affatto di ogni valore, ed incapace perciò a sostenere una maniera di vedere, che esperienze dirette e concludentissime ripongono nell'archivio degli errori passati (1).

Perugia Laboratorio chimico, Gennajo 1873.

Sopra i composti butilici normali e l'etere valerico

per Ad. LIEBEN e A. ROSSI (2)

Dopo aver fatta la scoperta dell'alcool butilico normale noi abbiamo pure esaminato un certo numero dei suoi derivati (3); tuttavia ci parve ancora interessante di estendere le nostre cognizioni su questo proposito e studiare particolarmente quei composti butilici, che meglio si presterebbero per una facile distinzione dei

(1) La presente memoria era già stampata, quando mi pervenne l'interessantissimo lavoro del prof. A. Houzeau di Rouen — sur l'ozone atmospherique — (Paris, Gauthier Villars 1872), nel quale il sapiente Autore, discutendo sull' origine dell' ozono atmosferico, riferisce tra gli altri argomenti anche il seguente. « L'esperienze che lo ho tentato per riconoscere la natura più o meno ozonato dell' ossigeno delle foglie per l'insolazione, mi hanno sempre fornito risultati negativi, nonostante le asserzioni contrarie inesattamente avanzate da alcuni autori » (p. 57).

Codesta conclusione, con la quale armonizzano perfettamente i risultati delle mie ricerche, è della più alta importanza, rappresentando la sintesi del lavoro di uno dei più distinti cultori della chimica, che tanto accrebbe co' suoi studi il novero delle cognizioni scientifiche relative all'ozono.

(2) Questo lavoro ed i seguenti furono eseguiti nel laboratorio dell'Università di Torino nell'anno 1870-71 e terminati alla fine di giugno 1871, quando lasciai Torino. Soltanto il mio trasferimento all'Università di Praga e le molte occupazioni trovate colà sul principio, m'impedirono di riassumere e pubblicare prima queste ricerche le quali d'altronde vennero già annunziate nei: Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871 p. 757. Nondimeno si ebbe cura di citare sia nel testo, sia nelle note, tutti i lavori relativi all'argomento, eseguiti nel frattempo. LIEBEN

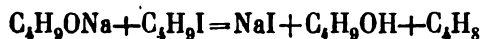
(3) Gazz. chim. ital. I p. 133.

Digitized by Google

composti normali dai loro isomeri. Avendo trovato che la differenza più caratteristica tra questi e quelli consisteva nel punto d'ebollizione, abbiamo supposto che composti contenenti due o tre gruppi butilici nella loro molecola, mostrerebbero, in paragone dei loro isomeri, una differenza di punto di ebollizione considerevolmente maggiore e quindi particolarmente atta a caratterizzare i composti normali in future ricerche e a permetterne la distinzione dagli isomeri, anche in un esame superficiale e per mezzo di termometri poco esatti. Per raggiungere lo scopo era però vantaggioso di scegliere composti che presentassero punti di ebollizione non troppo elevati; poichè è noto che la determinazione esatta di punti d'ebollizione a temperature superiori a 200° o 250° è molto più difficile che a temperature inferiori.

I nuovi composti che abbiamo studiati sono: l'etere butilico, il carbonato di butile e la tributilammina; ed abbiamo pure aggiunto qui le nostre osservazioni sull' acido solfobutilico. Come supplemento poi alle anteriori nostre comunicazioni sull' acido valerico normale (1), abbiamo preparato l' etere di quest' acido allo scopo speciale di determinare se il punto d' ebollizione, che per detto acido abbiamo trovato più elevato di quanto era da aspettarsi, si ritroverebbe eziandio tale per il suo etere in paragone di quello dell'etere dell'acido valerico ordinario

Etere butilico. Per preparare l'etere butilico abbiamo fatto agire il joduro di butile una volta sul butilato sodico ancora imbevuto d'alcool e un'altra volta sul butilato bianco, secco, sbarazzato dell'alcool butilico in eccesso per mezzo d' un forte riscaldamento a bagno d'olio, in una corrente d'idrogeno. In ambedue le operazioni non si produsse reazione sensibile a freddo, ma scaldando per qualche tempo il recipiente che era stato messo in comunicazione con un refrigerante rovesciato, l'azione si compì con isviluppo di butilene. Il butilene si forma probabilmente in virtù d' una reazione secondaria che ha luogo secondo l'equazione seguente:

$$C_4H_9ONa + C_4H_9I = NaI + C_4H_9OH + C_4H_8$$

Del resto abbiamo già anteriormente dimostrato che in modo analogo si volge butilene come prodotto secondario nella prepara-

(1) Gazz. chim. t. I, p. 239.

Digitized by Google

zione dell'etere butiletilico (1), e che si forma pure un poco d'etilene nell'azione del joduro d'etile sulla potassa alcoolica (2).

La depurazione dell' etere butilico è resa alquanto più difficile dalla presenza inevitabile dell' alcool butilico. Tuttavia si riesce a superare quest' ostacolo per mezzo di ripetute distillazioni sul sodio metallico, finchè quest'ultimo non vi esercita più azione di sorta. L' analisi dell' etere butilico diede i seguenti risultati che s'accordano colla formola $(C_4H_9)_2O$.

gr.0,2801 di sostanza diedero gr.0,7528 di CO_2 e gr.0,3502 di H_2O
In 100 parti:

	Trovato	*Calcolato*
Carbonio	73,3	73,84
Idrogeno	13,89	13,85
Ossigeno	»	12,31

Il punto d' ebollizione corretto e per lo spostamento dei punti fisici del termometro e per la celibrazione , fu trovato a 140°,5 sotto la pressione ridotta a 0° di mm741,5 (La colonna di mercurio era tutta immersa nel vapore).

La determinazione del peso specifico relativo ad acqua alle stesse temperature diede:

Temperatura	0°	20°	40°
Peso specifico	0,784	0,7685	0,7556

Carbonato di butile. Per preparare quest' etere si fece bollire del joduro di butile normale con carbonato d' argento secco in un palloncino connesso ad un refrigerante rovesciato; si sviluppò anidride carbonica ed un poco d' un gas combustibile (butilene). Il prodotto distillato si fece bollire un'altra volta con carbonato d'argento e finalmente si sottomise alla distillazione frazionata durante la quale il punto d'ebollizione salì da 110° fino a 205°. Si riuscì senza difficoltà a separare il prodotto avente il punto d'ebollizione più elevato (carbonato di butile) dalle sostanze più volatili che l' accompagnavano. L' analisi della frazione a punto d' ebollizione

(1) Gazz. chim. t. I, p. 152.
(2) Ibid.p. 153.

Digitized by Google

più elevato conduceva alla formola del carbonato di butile $(C_4H_9)_2CO_3$.

gr.0,4599 di prodotto diedero gr.1,0377 di CO_2 e gr.0,4264 di H_2O.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato
Carbonato	61,54	62,07
Idrogeno	10,30	10,34
Ossigeno	»	27,59

Il punto d'ebollizione corretto del carbonato butilico fu trovato a 207° sotto la pressione bar. rid. a 0°, di mm740 (La correzione per la colonna sporgente di mercurio ascendeva a 6°). Wurtz indica il punto d'ebollizione del carbonato butilico di fermentazione a 190°. La differenza tra i punti d' ebollizione dei due composti isomeri è dunque, come ce l' aspettavamo, abbastanza considerevole, cioè circa il doppio di quella che si osserva per gli altri composti butilici contenenti una sola volta il gruppo butile C_4H_9.

Pel peso specifico riferito ad acqua alla stessa temperatura si ottennero i valori seguenti:

Temperatura	0°	20°	40°
Peso specifico	0,9407	0,9244	0,9111

Tra i prodotti più volatili dianzi accennati che si ottengono col carbonato butilico, la frazione bollente a 140°, e la più abbondante. Essa consiste di *etere butilico*, ciò che viene indicato dall'odore e dal punto d'ebollizione, e confermato dall'analisi. Pare inoltre che si formi un po' d'alcool butilico. Si potrebbe adunque esprimere l'azione del joduro butilico sul carbonato d'argeno per mezzo delle equazioni seguenti, di cui però la (3) si realizzebbe solo in piccola proporzione:

$$(1)\quad 2C_4H_9I + Ag_2CO_3 = 2AgI + (C_4H_9)_2CO_3$$
$$(2)\quad 2C_4H_9I + Ag_2CO_3 = 2AgI + (C_4H_9)_2O + CO_2$$
$$(3)\quad 2C_4H_9I + Ag_2CO_3 = 2AgI + C_4H_9OH + C_4H_8 + CO_2.$$

Tributilammina. Per la preparazione della tributilammina pura abbiamo utilizzato il miscuglio di butil-dibutil-e tributilammina ottenuto come prodotto secondario della preparazione delll'acido valerico normale dal cianuro greggio di butile (1). Come è già stato

(1) Gazz. Chim. ital. I. p. 158.

Digitized by Google

riferito altrove per detta preparazione si fece agire il cloruro, bromuro o joduro di butile sul cianuro potassico in presenza dell'alcool, si trasformò poi mediante ebollizione con potassa il cianuro di butile in valerato potassico e per ultimo si eliminò l'alcool colla distillazione. Quest'alcool distillato contenente ammoniaca e forse butilammina, che facilmente può prendere origine se il cianuro potassico contiene cianato, venne sempre di nuovo adoperato per la medesima serie di reazioni, cioè per l'azione del cloruro, bromuro o joduro di butile sul cianuro potassico, e per la succesiva scomposizione dell'etere cianidrico colla potassa. Si dovevano quindi accumulare in quest'alcool gli alcaloidi generati dall'azione reciproca del cloruro, bromuro o joduro di butile, dell' ammoniaca e della butilammina. Bastò per estrarre detti alcaloidi acidulare con acido cloridrico la soluzione alcoolica, distillare l'alcool e separare poscia dal residuo i cloridrati degli alcaloidi dal cloruro ammonico per mezzo d' alcool concentrato. Scaldando i cloridrati con calce, gli alcaloidi vennero messi in libertà.

Il miscuglio delle basi primaria, secondaria e terziaria così ottenute, venne rinchiuso in tubi di vetro con joduro di butile normale ed alcool e scaldato a 110° per circa due giorni. Distillando in seguito l'alcool, rimase pe residuo un olio bruno, che si scioglieva solo in parte e lentamente nell'acqua e negli acidi. Si fece bollire con potassa concentrata in un apparecchio a ricadere; si formò molto joduro potassico e si separarono tre strati: uno inferiore acquoso, uno intermedio di color bruno, il quale si solidificò col raffreddamento, (joduro di tetrabutilammonio) e finalmente quello superiore formato da un olio limpido, giallo chiaro (tributilammina) facile a separarsi mediante decantazione. Lo strato intermedio solidificato, trattato con acqua calda, si fuse prima e poi si sciolse facilmente e dalla soluzione acquosa si potè riottenere in pagliette bianche cristalline, le quali spremute fra carta sugante, non si mostrano igroscopiche. Questi cristalli pure solubili nell'alcool, sottomessi all'analisi, diedero pel jodo i risultati seguenti:

gr.0,592 di sostanza diedero gr.0,3795 AgI, ossia 34,64 per 100 di jodio, ciò che va d' accordo colla formola $(C_4H_9)_4NI$ del joduro di *tetrabutilammonio,* che richiede 34,42 per 100 di jodio. Questo risultato viene ancora confermato dal fatto che il joduro esaminato non è intaccato dalla potassa bollente, mentre l'ossido d'argento umido lo scompone già a temperatura ordinaria.

L'olio limpido giallo chiaro sopra menzionato, che era stato de-

Digitized by Google

cantato dal joduro solidificato, dopo distillazione si abbandonò per alcuni giorni in contatto di potassa solida, e dopo filtrazione si sottomise a ripetute distillazioni frazionate, esso era formato quasi totalmente di tributilammina; però non si potè ottenere un punto di ebollizione completamente costante. L'analisi diede il risultato seguente il quale concorda colla formola $(C_4H_9)_3N$.

gr.0,3735 di prodotto diedero gr.1,0631 di CO_2, e gr.0,4987 di H_2O. In 100 parti.

	Trovato	*Calcolato*
Carbonio	77,63	77,84
Idrogeno	14,54	14,59
Azoto	»	7,57

Il punto d' ebollizione della tributilammina sotto la pressione bar. di mm. 740 venne trovato tra 211-215°, ascendendo la correzione per la colonna di mercurio sporgente a 6°,4. Questa determinazione s' accorda colla nostra anteriore indicazione approssimativa di 208° senza correzione. La tributilammina di fermentazione bolle secondo la recente indicazione di Reimer (1) a 177-180°, (probabilmente senza correzione) cioè ad una temperatura circa 30° inferiore a quella della tributilammina. La differenza tanto considerevole si spiega riflettendo che le molecole di questi composti contengono tre gruppi butilici. Conviene ancora notare circa la differenza caratteristica tra le butilammine normali e quelle di fermentazione, che Reimer non è riuscito a preparare composti tetrabutilammonici di fermentazione, mentre il composto normale sopra indicato si ottiene senza difficoltà.

La tributilammina normale produce coll' acido cloridrico, nel quale facilmente si discioglie, dei fumi bianchi come l'ammoniaca: precipita in bruno il nitrato argentico, in bianco gelatinoso l' allume, in giallo bruno il cloruro ferrico, in bianco il solfato di zinco e quello di manganere, in verde il nitrato di cobalto, in giallastro il solfato di nichelio, in azzurro il solfato di rame e il precipitato non s'annerì all'ebollizione (era forse un sale basico, il solfato ramico essendo stato impiegato in eccesso). La potassa caustica e l' ammoniaca precipitano la tributilammina dai suoi sali sotto forma d'un liquido oleoso. Il cloroplatinato di tributilam-

(1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin III, 757.

Digitized by Google

mina è già stato da noi indicato in una memoria precedente (1). Il peso specifico della tributilammina relativamente ad acqua alle stesse temperature è:

Temperatura	0°	20°	40°
Peso specifico	0,791	0,7782	0,7677

Acido butilsolforico. Per la preparazione di quest' acido il procedimento seguente ci ha dato il risultato relativamente più favorevole. Sopra alcool butilico raffreddato con acqua ghiacciata si fece cadere a goccia a goccia e agitando continuamente, un po' meno di egual volume d' acido solforico concentrato, si abbandonò il prodotto appena colorato in giallognolo per ventiquattro ore e poscia si versò a piccole porzioni, onde evitare qualunque riscaldamento, in una considerevole quantità d'aqua. Il liquido alquanto torbido e d' odore debolmente alcoolico venne saturato con lieve eccesso d'acqua di barite, sottomesso ad una corrente d' acido carbonico, filtrato ed evaporato a dolce colore. Il residuo si sciolse nuovamente in acqua calda, si filtrò la soluzione la quale colla concentrazione depositò il butilsolfato baritico sotto forma di larghe lamine cristalline, flessibili, lucenti, un po' untuose al tatto, facilmente solubili nell'acqua fredda e più ancora nella calda. Queste lamine cristalline disseccate tra carta sugante contengono ancora una molecola d'acqua di cristallizzazione che perdono completamente nel vuoto sopra l'acido solforico. Il sale disseccato nel vuoto si può scaldare a 60° senza alterazione sensibile, ma diviene bruno a 100°.

gr.1,728 di sale spremuto nel vuoto sopra l' acido solforico gr.0,0677 d'H_2O, e calcinato con acido solforico fornirono gr.0,8793 di $BaSO_4$.

gr.0,8955 del sale spremuto calcinato con acido solforico diedero gr.0,4505 di $BaSO_4$.

Questi risultati conducono per i cristalli analizzati alla formola $Ba(SO_4C_4H_9)_2+H_2O$, come s rilevai dal seguente confronto:

In 100 parti

	Trovato I	Trovato II	Calcolato
Bario	29,74	29,58	29,72
Acqua di cristallizzazione	3,89	»	3,90

(2) Gazz. chim. ital I, p. 160

Digitized by Google

Valerato normale d'etile. Quest'etere venne preparato mischiando acido valerico normale con alcool ed acido solforico; si produsse un forte riscaldamento, ma senza colorazione del liquido. Affinchè la reazione potesse compiersi interamente si abbandonò il miscuglio per alcune ore a temperatura ordinaria, si lavò l'etere valerico formato prima con acqua alcalina, poscia con acqua pura e dopo averlo disseccato con cloruro di calcio, si sottomise a distillazione colla quale si ottenne immediatamente un prodotto dotato di punto d'ebollizione costante. La sua analisi condusse alla formola $C_2H_5,C_5H_9O_2$.

gr.0,3325 di sostanza diedero gr.0,9822 di CO_2 e gr.0,3264 di H_2O.

In 100 parti

	Trovato	*Calcolato*
Carbonio	64,16	64,61
Idrogeno	10,91	10,77
Ossigeno	»	24,62

La determinazione del peso specifico dell'etere valerico normale relativamente ad acqua alle stesse temperature diede i risultati seguenti:

Temperatura	0°	20°	40°
Peso specifico	0,894	0,8765	0,8616

Il punto d'ebollizione sotto la pressione bar. rid. a 0° di mm.736,5 fu trovato a 144°,6, ascendendo la correzione per la colonna sporgente di mercurio a 1°,9. Detto punto d'ebollizione è dunque circa 10° più elevato di quello dell'etere corrispondente all'acido valerico ordinario, che per lo più viene indicato a 133°, e recentemente da Frankland e Duppa (per l'etere isopropacetico) a 134°-135°. Una differenza analoga nel punto d' ebollizione esiste tra l' acido valerico normale e quello ordinario.

Sopra gli acidi caproici normale ed ordinario

per AD. LIEBEN e A. ROSSI

Per caratterizzare meglio l'acido caproico normale (dal cianuro d'amile normale), la cui preparazione, peso specifico e punto di ebollizione vennero descritti in una memoria precedente (1), ab-

(1) Gazz. Chim. ital. t. I, pag. 319.

Digitized by Google

biamo studiati alcuni suoi composti (sale calcico, baritico e l'etere) e i composti corrispondenti dell'acido caproico ordinario (dal cianuro d'amile ordinario) onde rendere possibile la comparazione fra i due acidi suddetti.

Caproato di calcio normale. Si ottenne questo sale saturando l'acido con latte di calce, filtrando la soluzione dopo lunga digestione, aggiungendo acido ossalico al liquido limpido fino a debole reazione acida, filtrando di nuovo e abbandonando la soluzione nel vuoto sopra l'acido solforico fino a separazione abbondante di cristalli. Per l'analisi i cristalli prismatici, lunghi, assai sottili e splendenti furono spremuti tra carta sugante, ridotti in polvere e spremuti una seconda volta. La polvere cristallina conservata nel vuoto sopra l'acido solforico per diciasette ore non perdè nulla del suo peso.

gr.0,3201 scaldati a 95° poi a 100°, lasciarono un residuo di gr.0,3022 di sale, perdendo cioè gr.0,0179 o 5,59 per 100 d'acqua; trattati con acido solforico e calcinati, fornirono gr.0,1516 di $CaSO_4$, ossia 13,93 per 100 di calcio.

Questi risultati conducono alla formula $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+H_2O$, la quale richiede 13,89 per 100 di calcio e 6,25 per 100 d'acqua (1).

(1) Merita d'essere osservato che i sali calcici degli acidi normali (eccettuato l'acido formico) cristallizzano tutti con una molecola d'acqua, che abbandonano a 100°. Per l'acido valerico normale l'abbiamo già prima dimostrato. Ho indotto il sig. *Barone* nel mio laboratorio ad analizzare il sale calcico dell'acido butirico di fermentazione, tanto quello che cristallizza a temperatura ordinaria per l'evaporazione della soluzione nel vuoto, quanto quello che si deposita a caldo.

gr.1,374 di butirato cristallizzato a temperatura ordinaria e spremuto fra carta perderono a 100° gr.0,106, ossia, 7,71 per 100 d'acqua.

gr.0,231 dello stesso sale seccato a 100°, diedero gr.0,145 di $CaSO_4$ cioè 18,46 per 100 di calcio.

gr.0,555 di sale cristallizzato a caldo spremuto fra carta, perdono a 100° gr.0,043, ossia 7,75 per 100 d'acqua.

gr.0.531 dello stesso sale seccato a 100° diedero 0,339 di $CaSO_4$, ossia 18,77 per 100 di calcio.

Dalle analisi del sig. Barone si rileva che il butirato calcico cristallizzato sia a caldo sia a freddo, possiede sempre la medesima composizione, espressa dalla formola $Ca(C_4H_7O_2)_2+H_2O$, la quale richiede 7,76 per 100 d'acqua. Il sale seccato a 100° è anidro e contiene secondo la teoria 18,69 per 100 di calcio. Questi risultati già annunziati nei Berichte d. deutsch. chem. Gesells. 1871, p. 858, intorno all'acqua di cristallizzazione del butirato calcico sono in contraddizione colle analisi pubblicate in seguito da Linneman (Annl. der chemie und Pharm 160 p. 230 e 161 p. 177), invece s'accordano con quelle di Grünzweig (Ibid. 162, p. 203.) Anche il propionato calcico cristallizza, secondo Wrightson con una molecola d'acqua che abbandona a 100°. I sali calcici degli acidi isomeri mostrano una composizione diversa. I cristalli dell'isobutirato contengono $5H_2O$, secondo Markownikoff. Il sale calcico dell'acido valerico or-

Digitized by Google

Il lieve errore nella determinazione dell'acqua proviene probabilmente dalla proprietà più volte osservata del sale seccato a 100°, di attirare avidamente l'umidità dell'aria.

Per determinare la solubilità di questo sale, s'introdusse la soluzione satura ottenuta dall'evaporazione insieme ai cristalli abbondantemente depostivi in un recipiente d'acqua e la si abbandonò per alcuni giorni alla temperatura costante di 18°,5. Una porzione della soluzione satura a 18°,5 filtrata rapidamente e pesata si mise ad evaporare nel vuoto sopra l'acido solforico e si pesò il residuo a 100°.

gr.23,5845 di soluzione lasciarono un residuo di gr.0,6292 a 100°; quindi 100 posti di soluzione satura a 18°,5 contengono 2,6676 parti di sale anidro. Intanto, siccome per l'evaporazione completa e pel disseccamento può formarsi un po' di sale basico, si ebbe cura di determinare la quantità di calcio contenuto nel residuo e di dedurre la quantità di sale neutro contenuto nella soluzione satura. In questo modo si trovò che 100 parti della soluzione satura a 18°,5 contenevano 2,707 parti di caproato calcico anidro, quantità che s'accorda ab-

dinario (preparato per ossidazione dell'alcool amilico di fermentazione) è stato analizzato eziandio dal signor Barone. Egli trovò pel sale cristallizzato dell'evaporazione della soluzione a temperatura ordinaria la composizione $Ca(C_5H_9O_2)_2+3H_2O$.

gr.0,44 di sale perderono a 100° 0,077, cioè 17,5 per 100 d'acqua.

gr.0,418 di prodotto perderono a 100° gr.0,075, cioè 17,94 per 100 d'acqua.

gr.0,363 di sale seccato a 100° diedero gr.0,203 di $CaSO_4$, ossia 16,45 per 100 di calcio.

gr.0,343 di sale seccato a 100 diedero gr.0,193 di $CaSO_4$, ossia 16,55 per 100 di calcio.

La teoria richiede per la formola sopra detta 18,24 per 100 d'acqua e 16,53 di calcio pel sale anidro.

Il valerato calcico si presenta in aghi assai sottili riuniti in fasci, di un lustro setaceo, che perdono un poco d'acqua all'aria, onde facilmente si trova troppo poco d'acqua all'analisi. Il sale separato a caldo suol contenere più o meno di sale basico. La stessa tendenza assai marcata a formare dei sali basici si osserva pure per l'acido valerico normale (Gazz. chim. ital. I, p. 243), mentre è molto meno forte per l'acido butirico di fermentazione. Così p. e. se si scalda leggermente una soluzione satura a freddo di butirato calcico rinchiusa ermeticamente in un tubo di vetro, si separa un precipitato cristallino, la cui quantità aumenta fino verso 70°, poscia diminuisce a temperatura più elevata, senza sparire mai nè a 100°, nè a 110°; però il precipitato si ridiscioglie completamente dopo il raffreddamento. Con ciò s'accorda pure l'osservazione ulteriore che una soluzione bollente satura col raffreddamento successivo deposita dei cristalli, e che questi cristalli spariscono di nuovo completamente quando il liquido ha ripreso la temperatura ordinaria. In questo caso adunque i fenomeni della solubilità dipendenti dalla temperatura non vengono turbati dalla formazione di sali basici insolubili, come succede pel valerato calcico. LIEBEN.

Digitized by Google

bastanza con quella della prima determinazione, ma che pare debba essere più esatta.

La temperatura non influisce molto sulla solubilità del caproato normale di calcio; però nell'acqua bollente si scioglie un poco più che nella fredda.

Caproato normale di bario. Si preparò saturando l'acido con acqua di barite, precipitando l'eccesso di barite con acido solforico ed evaporando la soluzione filtrata nel vuoto sopra l'acido solforico fino a capiosa deposizione di cristalli, i quali però erano assai indistinti. Infatti il sale si separò sottoforma di mammelloni composti di fibre radiali. Il prodotto destinato all'analisi venne prima spremuto tra carta sugante, ridotto in polvere e spremuto una seconda volta.

gr.0,3253 perderono a 100° gr.0,0055, cioè 1,69 per 100 di acqua. Crediamo che questa piccola quantità d'acqua non sia da considerarsi come acqua di cristallizzazione, ma solo come acqua igroscopica. Altrimenti si dovrebbe ammettere la formola poco probabile $3Ba(C_6H_{11}O_2)_2+H_2O$, la quale richiede 1,61 per 100 d'acqua.

Il residuo di detto sale seccato a 100°, cioè gr.0,3198 era sale neutro ed anidro: difatti calcinato con acido solforico diede gr.0,2032 di $BaSO_4$, ossia 37,36 per 100 di bario. La teoria richiede 37,33 di bario per $Ba(C_6H_{11}O_2)_2$.

La solubilità del sale baritico si determinò nel modo stesso, che venne indicato pel sale calcico.

gr.25,6678 di soluzione satura a 18°,5, evaporati nel vuoto lasciarono un residuo di gr.2,1601 di sale anidro seccato a 100°. Intanto il sale essendo divenuto un po' basico, vi si determinò il bario e si calcolò la quantità di sale neutro contenuto nella soluzione satura, che si trovò essere gr.2,1808. Dalla prima determinazione (diretta) si deduce che 100 parti di soluzione satura a 18°,5, contengono 8,4156 parti di caproato baritico anidro; dalla seconda determinazione (più esatta) risulta che 100 parti contengono 8,4967 dello stesso sale.

Il sale baritico è considerevolmente più solubile nell'acqua calda che nella fredda; quindi una soluzione satura a caldo, depone col raffreddamento un copioso precipitato composto di cristallici aggruppati come le barbe d'una penna.

Caproato normale d'etile. Per la preparazione di quest'etere si mischiarono gr.10 d'acido caproico, gr.10 d'alcool a 99 p. % e gr.5

Digitized by Google

d'acido solforico, si produsse un forte riscaldamento, ma senza colorazione del liquido che si divise in due strati. Dopo alcune ore di riposo si separò lo strato superiore, che lavato prima con acqua alcalina e poi con acqua pura, seccato sul cloruro di calcio si sottopose alla distillazione con cui si ottenne quasi subito un prodotto puro. L'analisi condusse alla formola $C_2H_5,C_6H_{11}O_2$ dell'etere caproico.

gr.0,279 diedero 0,6815 di CO_2 e gr.0,2815 di H_2O

In 100 parti

	Trovato	*Calcolato*
Carbonio	66,61	66,67
Idrogeno	11,20	11,11
Ossigeno	» »	22,22

Il punto d'ebollizione del caproato normale d'etile si trovò tra 165°,5—166° sotto la pressione bar. rid. a 0° di mm.735,8, la correzione per la colonna sporgente di mercurio ascendendo a 3°,1. Il peso specifico per rapporto ad acqua alle stesse temperature è stato trovato come segue:

Temperatura	0°	20°	40°
Peso specifico	0,8898	0,8792	0,8594

Per rendere possibile una comparazione accurata abbiamo preparato i composti corrispondenti a quelli dianzi descritti dell'acido caproico ordinario, ottenuti dalla trasformazione successiva dell'alcool amilico di fermentazione in cloruro e poi in cianuro. I composti analoghi preparati coi medesimi metodi rassomigliano molto per l'aspetto a quelli dell'acido normale, ed anche in questo caso il sale calcico cristallizza meglio e più facilmente del baritico.

Caproato ordinario di calcio. L'analisi dei cristalli di questo sale spremuti tra carta, condusse alla formola $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+3H_2O$, differente da quella del sale normale, ma analoga a quella del valerato ordinario di calcio (vedi la nota al caproato normale di calcio).

gr.0,5655 di sale formarono gr.0,239 di $CaSO_4$, corrispondenti a 12,43 per 100 di calcio.

gr.0,7795 di sale riscaldato a 100° perderono 0,124 di H_2O e diedero gr.0,327 di $CaSO_4$, ossia 15,91 per 100 d'acqua e 12,34 per 100 di calcio.

Digitized by Google

La teoria richiede per la formula precedente 16,67 per 100 di acqua e 12,84 per 100 di calcio.

La determinazione del calcio avendo dati risultati che s'accordano perfettamente col calcolo, la causa della divergenza per l'acqua di cristallizzazione bisognerà ricercarla nella difficoltà di espellere tutta l'acqua a 100°, o nel carattere igroscpico del sale anidro.

Dalla determinazione della solubilità risultò che gr.10,712 di soluzione satura a 18°,5 evaporati nel vuoto contengono gr.1,2105 di sale seccato a 100°; quindi 100 parti di soluzione satura a 18°,5 contengono 11,3 parti di caproato calcio anidro. Questo sale è più solubile nell'acqua calda che nella fredda.

Caproato ordinario di bario. gr.0,3455 di cristalli polverizzati e spremuti fra carta abbandonarono a 100° gr.0,0305 d'H_2O e diedero gr.0,203 di $BaSO_4$. Essi contengono quindi 8,83 per 100 di acqua e 34,54 per 100 di bario e corrispondono alla formula $Ba(C_6H_{11}O_2)_2+2H_2O$, la quale richiede 8,93 per 100 d'acqua e 34 per 100 di bario. (Il caproato normale di bario è anidro).

Nella determinazione della solubilità si trovò che gr.8,5285 di soluzione satura a 18°5, evaporati nel vuoto, lasciarono gr.2,955 di residuo seccato a 100°. In conseguenza 100 parti di soluzione satura a 18°,5 contengono 34,65 parti di caproato baritico anidro. Questo sale è meno solubile nell'acqua calda che nella fredda; onde una soluzione satura a freddo s'intorbida col riscaldamento.

Caproato ordinario etilico. Si ottiene precisamente come l'etere dell'acido normale. Dall'analisi seguente si rileva che corrisponde alla formola $C_2H_5,C_6H_{11}O_2$ dell'etere caproico.

gr.0,306 di prodotto diedero gr.0,7485 di CO_2 e gr.0,3095 di H_2O.

In 100 parti

	Trovato	*Calcolato*
Carbonio	66,71	66,67
Idrogeno	11,24	11,11
Ossigeno	» »	22,22

Il punto d'ebollizione del caproata ordinario d'etile sotto la pressione bar. rid. a 0° di mm.737 fu trovato a 160°,4, la correzione per la colonna sporgente di mercurio ascendendo a 2°,6.

Digitized by Google

Il suo peso specifico relativamente ad acqua alle stesse temperature è il seguente:

Temperatura	0°	20°	40°
Peso specifico	0,887	0,8705	0,8566

Le ricerche surriferite forniscono alcuni mezzi importanti per caratterizzare e distinguere gli acidi caproici normale ed ordinario. Tanto il sale calcico quanto quello baritico dell'acido caproico ordinario sono assai più solubili (circa quattro volte più) dei sali normali, inoltre essi hanno un altra composizione riguardo all'acqua di cristallizzazione. L'etere dell'acido caproico normale ha un peso specifico più elevato di quello dell'etere corrispondente dell'acido ordinario, il che è conforme a quanto abbiamo sempre osservato, paragonando composti normali coi loro isomeri, ed è evidentemente connesso col punto d'ebollizione più elevato.

La differenza dei punti d'ebollizione tra l' etere dell' acido caproico normale e quello dell'acido ordinario è quasi uguale (circa 5°) a quella dei punti d'ebollizione degli acidi liberi. Abbiamo osservato un fatto simile paragonando gli acidi valerici normale ed ordinario, soltanto in questo caso la differenza dei punti d' ebollizione, sia tra gli acidi isomeri, sia tra i loro eteri ascendeva a 10°.

Del resto conviene ancora notare che l'acido caproico ordinario ed i suoi sali richiedono un studio doppio; poichè bisogna distinguere l'acido otticamente attivo da quello inattivo. Le indicazioni qui sopra riferite riguardano un acido caproico assai debolmente attivo, e quindi non possono ritenersi come assolutamente valevoli per ogni acido caproico preparato coll'alcool amilico di fermentazione (1).

(1) Franchimont e Zincke hanno pubblicato recentemente un lavoro interessante intorno all'alcool essilico ottenuto dall'essenza di Heracleum, e all'acido caproico per mezzo di esso preparato (Annalen der chem. und pharm. 163, p. 193). Le proprietà di quest'acido e del suo etere, specialmente i punti di ebollizione così importanti in comparazioni di questa natura, concordano perfettamente colle nostre osservazioni sull'acido caproico normale ed il suo etere, quindi sono propenso anch' io, come i chimici citati, a ritenere l'acido da essi ottenuto per l'acido normale. Tuttavia questa conclusione non è sicura. Oltrecchè il gran numero di acidi caproici isomeri, che la teoria ci lascia prevedere, c'impone molta riserva, fa d'uopo ancora rilevare che il caproato normale di bario qui descritto è anidro, mentre il sale baritico di Franchimont e Zincke cristallizza con una molecola d'acqua. Credo che questa differenza non si debba considerare come decisiva, poichè circostanze di poca importanza possono influire delle volte, sulla quantità d'acqua colla quale un sale cristallizza. Accurate determinazioni della solubilità di alcuni sali (p.es. del sale baritico e calcico) permetterebbero forse meglio di decidere la questione.

Lieben.

Digitized by Google

Cenno analitico degli oggetti di gomma elastica rossa

del prof. G. DAL SIE

Da due anni circa trovansi in commercio, e provenienti da fabbriche inglesi, degli oggetti di gomma elastica aventi un color rosso-ranciato. Questi oggetti così confezionati presentano anch'essi gli stessi inconvenienti che gli altri fin'ora conosciuti sebbene debba essere ben diverso il metodo di lavorazione.

Essendo essi di un colore non comune a quelli già conosciuti volli indagare qual fosse la materia colorante introdotta nella pasta per comunicare ad essa il color rosso-ranciato, e tanto più in quantochè alcuni procedimenti di lavorazione della gomma elastica restano per certe fabbriche un secreto. Credo utile perciò di riportare il lavoro che impresi a tal'uopo.

Conoscendo già che coll'abbruciare la gomma-elastica e spingendo a fuoco il residuo carbonoso, poco o nulla rimane, specialmente se gli oggetti vennero lavorati con gomma elastica scevra da materie straniere, quand'anche sia vulcanizzata, e sospettando inoltre essere il coloramento proveniente da materia minerale aggiunta alla pasta incominciai dapprima a determinare la quantità delle ceneri lasciate da un determinato peso di tubo di gomma-elastica.

Difatti gr.0,7975 lasciarono di ceneri gr.0,0635.

Queste ceneri di un' aspetto argentino e finissime vennero in seguito trattate con HCl diluito, e in seguito con HCl conc. e ne ottenni una quasi totale soluzione.

Il liquido venne assoggettato all'azione dell'H_2S e rendeva manifesta la presenza dell' antimonio con un precipitato rosso-ranciato, ciò che non lasciava alcun dubbio sulla natura del materiale che colorava la gomma elastica. Separato il precipitato, il liquido diede reazione manifesta pel sesquiossido di ferro, e inoltre una reazione ottenni per le basi terrose.

Queste ultime sostanze sarei inclinato a ritenerle come impurità esistenti nel solfuro adoperato.

Potrebbesi perciò ritenere che l'aggiunta di questo solfuro non sia soltanto per comunicarle la tinta rosso-ranciata, ma fors'anche per ottenere quel certo grado di permanente elasticità, che si ottiene con la vulcanizzazione.

Digitized by Google

Dubitando che questo solfuro metallico aggiunto potesse esercitare la sua azione sopra alcune sostanze, specialmente alcuni acidi, coi quali venisse a contatto, ridussi in minuti pezzetti un tubo di gomma elastica, e li lasciai a contatto di una soluzione di acido tartarico per alcuni mesi; in seguito il liquido assoggettato all'azione dell'acido solfidrico somministrò un precipitato rosso-ranciato, simile a quello ottenuto dalla soluzione avuta dalle ceneri,

Sarei ora per chiedere se fosse questo un nuovo processo di vulcanizzazione oltre a quelli già noti?

Prof. ORAZIO SILVESTRI — Sulle sorgenti idrogassose solfuree dette di S. Venera al Pozzo alla base orientale dell'Etna.

(Catania, 1872, p. 100, con 2 tavole)

L'acqua si presenta l'impidissima alla sorgente.

Appena attinta non ha colore, ma esposta all'aria piglia una tinta verdastra e diviene lattiginosa, spande odore d'acido solfidrico. Ha sapore epatico salso. Peso specifico è = 1,002836 alla temperatura 19° C.

La temperatura che segna l'acqua alla sorgente è presso a poco quella dell'aria esterna. A contatto dell'aria libera subisce delle alterazioni per lo sviluppo di una pianta crittogama di color vede. Per la fermentazione pudrida di questa pianta si sviluppano dei gas miasmatici formati di gas acido solfidrico, anidride carbonica e formene. Dalle esperienze dell'autore risulta che alla formazione di questa pianta sono indispensabili la luce, l'aria ed i gas che si trovano sciolti nell'acqua.

Le carte imbevute d'acetato di piombo immerse nel collo d'una boccia contenente acqua anneriscono: Ciò dimostra acido solfidrico libero.

Coll'acetato di piombo, solfato ferroso, cloruro rameico, anidride arseniosa, cloruro cadmico, nitro-prussiato sodico, protocloruro di manganese, permanganato potassico, forma dei precipitati che dimostrano la presenza dell'acido solfidrico sì allo stato libero, come pure allo stato di solfuro alcalino.

Con un miscuglio di soluzione acquosa di calce e cloruro calcico dà un precipitato di carbonato calcico.

L'acqua privata dall'acido solfidrico dà col nitrato di argento un precipitato bianco e nero che è dovuto alla presenza dell'acido cloridrico ed iposolforoso.

Col nitrato baritico dà un precipitato di solfato baritico.

Coll'ossalato ammonico dà un precipitato di ossalato calcico. Il filtrato trattato col cloruro ammonico, fosfato sodico ed ammoniaca dà un precipitato di fosfato ammonico magnesico.

Qualche goccia d'acqua esaminata alla fiamma spettrale fa vedere i raggi dello spettro del sodio e del calcio.

Versando nell'acqua minerale dell'ammoniaca, dopo aggiunta di cloruro ammonico, si produce un precipitato bianco caratteristico dell'alluminio, fosfati terrosi, fluoruri.

L'acqua di S. Venera allo stato naturale analizzata coll'idrotimetro ha dato il grado 46.

Digitized by Google

Questo grado complessivo risulta dai seguenti gradi speciali relativi ai sali terrosi che contiene:

1° Anidride carbonica	2
2° Carbonato cacico	28
3° Altri sali calcici	13°,5
4° Carbonati ed altri sali magnesici	1,5
	46°,0

L'autore coll'apparecchio ammonimetrico di Boussingault ha constatato nell'acqua minerale la presenza dell'ammoniaca.

I gassi che l'acqua sviluppa sottoposta alla distillazione sono: idrogeno solforato, anidride carbonica, ossigeno, formene ed azoto.

Evaporando dell'acqua, essa a misura che si concentra lascia depositare una sostanza bianca terrosa tendente al giallognolo per la presenza di solfo e di materia organica. Questo deposito risulta di calcio, magnesio, stronzio, ferro (traccie), allumina, manganese, anidride carbonica, acido fosforico, acido fluoridrico.

Nella soluzione che ha depositato la sostanza terrosa l'autore ha trovato, calcio, magnesio, sodio, potassio, cloro, brômo, jodio, acido solfidrico, anidride carbonica, acido solforico, materia organica.

Dopo lunghe ricerche di cristallografia chimica, i composti che successivamente si separano e cristallizzano colla lenta evaporazione dell'acqua di S. Venere sono i seguenti:

1. Carbonato calcico (di forma cristallina e in forma tendente alla romboedrica acuta).
2. Carbonato calcico in forma di concrezioni globulari a struttura radiante.
3. Cloruro di sodio puro in cristallizzazione cubica e su tutte le predominante.
4. Cloro-joduro di sodio in associazione isomorfa cubica.
5. Solfato e cloruro di litio. Deposito di solfo dalla decomposizione del solfuro di sodio.
6. Cloro-joduro di sodio, di potassio, di litio.
7. Iposolfito, solfito e solfato di sodio.
8. Acqua madre incristallizzabile spontaneamente e contenente jodo-cloruri di litio, di potassio, di sodio.

Ecco ora il riassunto di tutte le determinazioni quantitative e documenti analitici ottenuti direttamente dall'analisi quantitativa riferiti ad 1 litro di acqua minerale a 19° C. ditemperatura.

Peso di un litro di acqua minerale a 19° C.		gr.	1000,26596
Materia gassosa complessiva che si sviluppa colla ebollizione: gr. 23430 di cui	Acido solfidrico	»	0,01547
	Anidride carbonica	»	0,18453
	Formene	»	0,00757
	Ossigeno	»	0,00016
	Azoto	»	0,02677
Materia volatile che si separa colla evaporazione totale a secco gr. 997,03163 di cui	Acqua pura	gr.	997,03102
	Cloruro ammonico	»	0,00062

Materia fissa totale o residuo di sostanze saline seccate a 100° è = 3 gr. 3,600, seccato a 180° è . . . . gr. 3,124

Parte del residuo che l'azione del calore rende insolubile nell'acqua pura carbonati neutri di calcio, di magnesio, anidride silicica, fosfati, fluoruri di calcio, ossido di manganese, materia organica . . . . » 0,206

Parte del residuo medesimo che resta formato da sali solubili . . » 2,918

Grado idrotimetrico . . . . » 46°

Digitized by Google

Sali di calcio e di magnesio dedotti complessivamente dal grado idrotimetrico	» 0,46
Acido solfidrico totale	» 0,01517
Acido solfidrico combinato allo stato di solfuro alcalino	» 0,00030
Anidride carbonica totale	» 0,51480
Anidride carbonica che si sviluppa dall'acqua coll'ebollizione	» 0,18453
Anidride carbonica dei carbonati neutri di calcio, magnesio stronzio	» 0,03480
Calce totale	» 0,07300
Calce che rimane allo stato di sale solubili dopo l'ebollizione	» 0,00700
Calce del carbonato neutro	» 0,06600
Magnesia totale nell'acqua minerale	» 0,00698
Magnesia che rimane allo stato di sali solubile dopo l'ebollizione	» 0,00248
Magnesia del carbonato neutro	» 0,00286
Sodio (dedotto dal cloruro di sodio)	» 1,07521
Potassio (dedotto dal cloro-platinato)	» 0,00035
Litio	» 0,00120
Ammonio (dedotto dall'ammoniaca)	» 0,00021
Manganese	» 0,00020
Ferro (tracce)	» 0,00000
Acido solforico totale (dedotto dal solfato di bario)	» 0,04037
Cloro (dedotto dal cloruro d'argento)	» 1,64809
Bromo (tracce)	» 0,00000
Jodio (dedotto dal joduro di palladio)	» 0,01250
Fluore (tracce)	» 0,00000
Silice	» 0,03927
Materia precipitabili dell' ammoniaca gr. 0,00072 di cui: Fosfato d'allumina	» 0,00050
Manganese ossido	» 0,00022
Fluoruro di calcio, Ferro: tracce	» 0,00000
Materia organica	» 0,02880

P. A. FAVRE e C. A. VALSON — Ricerche sopra la dissociazione cristallina (seguito). Nuovo metodo per studiare l'azione coercitiva dei sali sopra l'acqua a diverse temperature.

(Comptes Rendus t. LXXV, p. 1066-1071)

Quando un sale si scioglie, si producono degli effetti di coerzione di cui cominciammo lo studio e che abbiamo tentato d' interpretrare. Il metodo seguito riposa sopra la determinazione delle densità delle soluzioni saline; ma questo processo, a cui non si può fare a meno di ricorrere per certe determinazioni, non deve essere impiegato esclusivamente, perchè riuscirebbe troppo lungo e non permetterebbe di seguire regolarmente il fenomeno di coerzione nel suo cammino continuo nè d'osservare le modificazioni corrispondenti alle variazioni di temperatura. Cosichè a tale scopo facemmo costruire un apparecchio speciale che si presta a diversi usi.

L' apparecchio che si servi alle nostre esperienze consiste principalmente in un vaso di vetro o di cristallo, di capacità determinata, munito alla sua parte superiore, di due tubulature che portano ciascuna una canna metallica a vite. L'una di queste

Digitized by Google

canne lascia passare la canna di un termometro; l'altra mette in comunicazione la soluzione salina, contenuta nel vaso, con un tubo verticale esteriore in vetro. Questo tubo è diviso in frazioni conosciute della capacità totale del recipiente. Alla parte superiore di quest'ultima canna si trova adattato lateralmente un robinetto che serve a togliere del liquido quanto ciò è necessario. Dopo aver riempito il vaso colla soluzione salina, badando che non resti alcuna traccia d'aria nell'invitatura della canna che contiene il termometro, e dopo avere invitata la canna fissata al tubo diviso sopra la canna dell'altra tubulatura, si chiude il robinetto dapprima aperto, poi si introduce nel tubo graduato una colonna d'acqua che offre il doppio vantaggio di opporsi alla cristallizzazione in questa parte dell'apparecchio e che mette il liquido salino fuori del contatto dei corpi tenuti in sospensione nell'aria. Una piccola bolla funzionante come una valvola molto imperfetta e posta al punto di separazione dei due liquidi, per conseguenza all'altezza del robinetto, si oppone alla mescolanza dei liquidi, mescolanza resa già difficile dalla differenza di densità; quella bolla lascia passare un piccolo cristallo, quando è necessario che esso sia introdotto nel recipiente.

L'apparechio che abbiamo sommariamente descritto permette di studiare, sotto l'influenza del raffreddamento, i coefficienti di contrazione dei liquidi di diversa natura e i coefficienti di contrazione delle soluzioni saline; ciascuna soluzione corrispondendo ad una quantità equivalente di sale disciolto o a delle quantità variabili. Inoltre i coefficienti di contrazione di un certo numero di liquidi essendo conosciuti si possono ottenere i coefficienti di contrazione dei corpi solidi di cui la conoscenza è necessaria, per esempio quello del vetro o del cristallo che forma il recipiente dell'apparechio, quello dei sali anidri o idrati in esperienza, ecc. Per ciò basta introdorre il corpo solido nell'apparecchio contenente un liquido senza azione sopra di essi, e, da questo punto di vista, l'operazione ha molta analogia con la determinazione della densità dei corpi solidi per mezzo della boccetta.

Operando così, si può sperare di rendere più facile l'analisi dei fenomeni di contrazione che l'acqua subisce sotto l'influenza dei sali che tiene in soluzione. Infatti, supponendo, per esempio, che si sia determinato il coefficiente di contrazione del solfato di sodio anidro, calcinato o fuso, e quello del solfato di sodio cristallizzato con 10 equivalenti di acqua, si può in seguito tenerne conto nell'interpretazione dei fenomeni che presentano le soluzioni di questo solfato di sodio sottomesso all'azione del calore, ed anche di poter arrivare a stabilire la parte rappresentata da questo agente.

Rammentiamo ancora che, cristallizzando a delle temperature sempre più elevate, i sali sembrano generalmente di ritenere delle quantità d'acqua sempre meno grandi. Questo fenomeno è nettamente manifestato dal solfato di sodio e che si precipita nello stato anidro a misura che la temperatura si eleva sempre al di sopra di 32°,7. mentre che ad una temperatura inferiore, questo sale prende 10 equivalenti d'acqua. Fu appunto per istudiare quest'ultimo fenomeno che impiegammo, per la prima volta, l'apparecchio che abbiamo descritto; ma invece di lasciar raffreddare il vaso, procedemmo per un riscaldamento progressivo, partendo dalla temperatura di 32°,7, ciò che permetteva, in certo modo, di sorprendere, in seguito ai cambiamenti di volume, il fenomeno che si produce in una soluzione di solfato di sodio, quando questo sale si precipita allo stato anidro, a misura che la temperatura si eleva al disopra sempre del massimo di solubilità.

L'esposizione sommaria in cui siamo entrati basta per dare un'idea della natura delle ricerche che abbiamo intraprese e che ci proponghiamo di continuare con l'aiuto del nostro appereccbio. Esporremo ora qualche esperienza sul solfato di sodio in una via che ci sembra nuova.

Cominciammo dal preparare una soluzione di solfato di sodio, saturata a 31° circa, questa soluzione fu introdotta nel nostro apparecchio e lasciata al raffreddamento all'aria in un luogo a temperatura sensibilmente costante 20 gradi circa. Osservam-

Digitized by Google

mo, con l'aiuto del catetametro, il cammino del mercurio nel termometro e quello dell'acqua nel tubo graduato.

Operammo in tali condizioni, che il solfato di sodio poteva, sia cristallizzare durante il raffreddamento, sia restare in soluzione nel liquido allora soprasaturato. Per determinare, in quest'ultimo caso, la cristallizzazione in massa, si introduce nel tubo graduato un piccolissimo cristallo di solfato di sodio di cui si può vedere la scesa attraverso l'acqua pura. Dal momento che questo cristallo penetra nella soluzione soprasatura, la cristallizzazione comincia; nello stesso tempo la temperatura segnata dal termometro si eleva rapidamente. Avviene lo stesso per il livello del liquido nel tubo diviso (1).

Esperimentammo infine comparativamente sopra l'acqua distillata con lo stesso apparecchio adoperato nelle identiche condizioni di temperatura iniziale e finale.

Per interpretare i risultati di questa esperienza, dovemmo determinare un certo numero di dati complementari ossia:

1° Composizione del liquido prima dell'esperienza, come la sua densità presa alla temperatura iniziale; da cui deducemmo che il vaso d'una capacità di lit.1,385 racchiude gr.548 di sale anidro e kg.1,252 d'acqua, o sia kg.1,800 di soluzione sodica, e che contrazione che risulta dalla dissoluzione di 548 grammi nell'acqua era rappresentata da 76 centimetri cubi.

2° Analisi del liquido dopo l'esperienza che dà la quantità d'acqua contenuta sia nei cristalli formati durante l'esperienza, sia nel liquido che bagna questi cristalli (2).

Se i 548 grammi di sale contenuto nel liquido si fossero sciolti in una quantità d'acqua sufficiente per formare una soluzione normale, avrebbero esercitato sopra quest'acqua, come stabilimmo precedentemente, una coerzione di 129 centimetri cubi a ragione di cc.16,7 per equivalente. Nella nostra soluzione iniziale, la coerzione esercitata sopra l'acqua è di 76 centimetri cubi solamente; ella è dunque molto minore; per cui risulta che l'aumento di volume del liquido, proveniente dalla cristallizzazione del sale, è minore che non l'indicherebbe la teoria, partendo dalle soluzioni normali, e che ella è di tanto minore di quanto il sale, che non ha potuto cristallizzare, tende a completare la sua azione sopra l'acqua per avvicinarsi sempre più alle condizioni in cui si troverebbe nella soluzione normale (3) Come pure l'aumento di volume del liquido segnato dal tubo quadrato, in seguito alla cristallizzazione, è molto inferiore all'aumento previsto partendo dai dati di coerzione per una soluzione normale.

Costatammo ancora che la rapidità del raffreddamento, da 42 gradi a 35 gradi, è stata presso a poco la stessa per l'acqua e per le soluzioni di solfato di sodio che non possono cristallizzare, e che la contrazione della soluzione sodica è stata molto

(1) *Infatti il liquido il quale di 29°,85 a 21,°40 era disceso di* mm.394,5, *è allora risalito di* 619 *millimetri quando la temperatura è ritornata a 29°,85.*

(2) *Se si rappresentano con x e y le proporzioni d'acqua e di sale nella massa cristallizzata, e con x_1 e y_1 le proporzioni d'acqua e di sale nel liquido che sovrasta, si ha, dopo ciò che abbiamo detto:*

$$x + x_1 = 1252$$
$$y + y_1 = 548$$

Si conoscono già i rapporti di $\frac{y}{x}$ e $\frac{y_1}{x_1}$; il primo è uguale a 0,7889 dietro la composizione ben conosciuta del solfato di sodio a 10 equivalenti d'acqua. Il secondo 0,2250 risulta dall'analisi del liquido alla fine dell'esperienza. Si hanno così nelle quantità x, x_1, y, y_1, quattro relazioni che permettono di determinare le incognite.

(3) *Ciò che risulta dall'interpretazione della densità di questo liquido preso a 22°,65.*

Digitized by Google

più grande di quella dell'acqua pura per questo stesso abbassamento di temperatura; ma partendo da 31 gradi per arrivare a 29 gradi, senza cristallizzazione, il raffreddamento del liquido sodico è stato molto più rapido di quello dell'acqua pura, mentre che la contrazione di questa soluzione è stata minore di quella dell'acqua.

Questo risultato sembra accusare delle variazioni, nell'azione coercitiva del sale sopra l'acqua a causa della temperatura. Oltre di queste variazioni che dipendono dall'azione coercitiva del sale, è facile che dovremo anche tener conto di leggiere variazioni nel cammino del raffreddamento, dovuto ad una differenza nei calorici specifici.

Abbiamo esposto ciò che si produce quando il solfato di sodio non cristallizza sia che si trova in quantità insufficiente, sia per causa di un effetto di soprasaturazione. Vediamo adesso ciò che avviene quando il sale cristallizza.

Dicemmo precedentemente che quando la soluzione ha acquistato una temperatura tanto bassa quanto lo permette l'aria ambiente, bastava il contatto di un piccolissimo cristallo di solfato di sodio per determinar la totale cristallizzazione del solfato di sodio che soprasaturava, e aggiungemmo che, nell'operazione descritta, la temperatura si èra elevata rapidamente da 21°,40 à 29°,85. A partire da questo momento il ritorno del liquido alla temperatura di 21°,40 si è effettuato con molta più lentezza che durante il periodo di soprasaturazione crescente, ciò che evidentemente dipende dalla presenza dei cristalli, cattivi conduttori del valore, i quali, per causa della loro interposizione nel mezzo del liquido, impediscono il movimento delle molecole e sopratutto la formazione successivamente crescente di cristalli di solfato di sodio.

Dicemmo che quando la soluzione di solfato di sodio, soprasaturato a 21°,40, è cristallizzata, la temperatura si è elevata fino a 29,85, mentre che il liquido è risalito rapidamente nel tubo graduato. Ma quando il liquido si è raffreddato di nuovo fino alla temperatura iniziale di 21°,40, e permette che la cristallizzazione si compia, il livello definitivo al disopra del livello iniziale corrisponde ad un aumento di volume molto considerevole. Risulta da ciò che, nelle stesse condizioni di temperatura, la soluzione soprasaturata e la soluzione che ha depositato dei cristalli, sono in condizioni molto diverse dal punto di vista della coerzione. Aggiungeremo che i cambiamenti sopravvenuti, partendo dal liquido soprasaturato, ci sembrano presentare una analogia maravigliosa e piena d'interesse colla scarica dei corpi esplosivi.

Infatti, il lavoro che è conservato allo stato potenziale in un corpo esplosivo, in seguito alla disassociazione probabile e anche necessaria di uno degli elementi costituitivi (1), è anche conservato nella soluzione soprasaturata, in seguito alla disassociazione degli elementi salini, disassociazione che l'insieme delle nostre ricerche ci fa giudicare probabilissima. Nei due casi la scarica si fa egualmente con sviluppo di calore e aumento di volume. Infine per completare l'analogia, non si può paragonare la parte del piccolo cristallo che, in una soluzione soprasaturata, produce la cristallizzazione brusca e per cònseguenza la scarica della soluzione, alla parte dell'esca di cui la deflagrazione, dietro le esperienze di Abel, eccita delle vibrazioni che provocano nei corpi esplosivi delle vibrazioni sincrone capaci di modificare intieramente il suo primo stato d'equilibrio?

Spiegando così il fenomeno di soprasaturazione, l'efflorescenza dei cristalli di solfato di soda così prodotti potrebbe venir considerato come una vera scarica di cristalli.

G. Tasca Lanza.

(1) *L'ossigeno, per esempio, nel protossido d'azoto.*

Digitized by Google

A. REIMER — Studi sulla base scientifica dell' arte di conciare le pelli (1).

Il grande sviluppo che la chimica ha ricevuto in questi ultimi tempi esercitò una influenza eminentemente propizia su tutti quei rami d'industria i cui processi si fondano esclusivamente sulle chimiche leggi.

Sotto questo riguardo si è specialmente distinta la tintoria: non solo si è potuto introdurre nella pratica le materie coloranti scoperte dallo scienziato, ma si è anche reso più razionale il metodo generale di operare col profittare dei fatti che si vanno ogni giorno scoprendo. Questo progresso nell'arte di tingere si manifesta anche nella copia di lavori teorici e pratici istituiti allo scopo di riconoscere il modo d' azione dei varii principii tintoriali e la fissazione loro sopra le fibre.

L'arte di conciare le pelli non risentì con pari efficacia della tintoria l' influenza del progresso scientifico e industriale di questi ultimi tempi. Si conobbe, è vero, con molto maggiore esatezza la composizione dei materiali concianti, si crearono nuovi metodi per determinarla con maggior sicurezza, ma non si è con pari profondità studiato la maniera d'azione dei principii tannici sulla pelle. Solo adesso si comincia a studiare questa questione con tutti i sussidii che la scienza può offrire; i risultati di queste prime indagini sono l'argomento di questa memoria.

Fr. Knapp nel libro intitolato: *Natura ed'essenza della conciatura e del cuojo*, diede la prima spiegazione scientifica sul cuojo e sul processo a cui è dovuta la sua formazione. Egli fonda le sue definizioni sui dati ottenuti dalle sue indagini sperimentali, le quali gli offrono anche le armi per combattere l'idea molto diffusa che il cuojo sia una combinazione della materia conciante colla pelle.

Le prove fatte da Knapp mostrarono che 100 p. di pelle possono assorbire le materie concianti in questa misura:

Allume		8,5 p. %
Solfato d'Alumina		27,9 p. %
Clor. d'Aluminio		27,3 p. %
Acet. d'Aluminio		23,3 p. %
Clor. ferrico		7,75 p. %
Acet. Stearico		1 p. %
Colofonia		0,5 p. %
Ac. picrico	sol. acq.	22,75 p. %
	sol. alcool.	8,5 p. %

L'assorbimento della materia conciante è dipendente dalla concentrazione dalla soluzione e dalla natura del solvente; può talvolta effettuarsi la concia delle pelli senza che vi sia un'azione di fissazione delle pelli sul mezzo conciante, e solo invece per quella parte di soluzione che rimane meccanicamente nei pori delle pelli e ivi si essica.

Secondo Knapp il cuojo dovrebbe essere scientificamente definito come pelle in cui mediante un qualsiasi mezzo sia impedito il riunirsi delle fibre coll'essiccamento. La concia delle pelli ha quindi lo scopo di impedire questo ravvicinamento delle fibre, col far sì che la sostanza conciante penetri nei pori delle pelle e circondi ogni fibra. L'attitudine che la pelle e i tessuti animali possiedono di fissare sostanze dipende dalla grande superficie che essi presentano grazie alla loro struttura fibrosa. La concia delle pelli potrebbe quindi sotto questo riguardo considerarsi come un

(1) *Comunicazione del laboratorio di chimica tecnica del* Carolinum *di Brunswick*

Digitized by Google

caso speciale della tintoria e la differenza osservata nella facilità con cui la pelle assorbe e trattiene la materia conciante nei diversi processi di concia è paragonabile alle tinte false e vere dei tintori. Si può ottenere un cuojo senza concia, solo spostando con alcool ed etere l'acqua che riempie i pori della pelle. Questo fatto esclude l'ipotesi che il cuojo abbia a considerarsi come il risultato di una combinazione chimica.

Sei anni or sono Knapp pubblicò una seconda memoria sulla concia (concia in bianco). Egli stabilisce prima di tutto che l'aggiunta di cloruro di sodio all'allume non ha lo scopo di formare cloruro d'aluminio, poichè in fatti non avviene scambio di sorta: il sal comune non fa altro che attivare l'endosmosi facilitando l'accesso dell'allume alle fibre. Il giallo d'uovo agisce per la sua albumina e per l'olio che contiene. Il bianco d'uovo è precipitato dell'allume e il precipitato viene facilmente assorbito dalla pelle: la pelle assorbe del pari i grassi.

Il pregio speciale del tuorlo dell'uovo sta in ciò che esso contiene la materia grassa allo stato di grande suddivisione: gli olii usati in emulsione producono eguale risultato. Da' suoi esperimenti Knapp conclude: l'allume agisce senza trasformarsi in presenza del sale comune, esso prepara la pelle all'assorbimento delle altre sostanze; il sale facilita l'assorbimento dell'allume.

Più recentemente (1870) A. Müntz pubblicò le sue ricerche intorno alla composizione della pelle ed alle modificazioni che essa subisce colla conciatura. Nello stesso anno (1870) Lietzmann pubblicò una monografia completa dell'arte di conciare le pelli: in essa sono descritti tutti i processi di concia e vengono classificati i cuoj a seconda del loro trattamento. Per quanto siano pregevoli i lavori qui citati ed importanti i risultati a cui essi hanno condotto, è innegabile che vi sono ancora taluni problemi che aspettano una migliore soluzione. Scopo della memoria del sig. Reimer della quale diamo ora un breve sunto, è appunto di chiarire i punti ancora oscuri di questa importante quistione della concia delle pelli. Reimer partì molto giustamente dall'idea di conoscere il meglio possibile la pelle animale nelle sue parti costituenti, di isolare quelle che compiono l'ufficio più importante durante la conciatura, determinandone la composizione e le proprietà in relazione alle singole operazioni di concia.

Perciò egli si propose di studiare sperimentalmente:

1° la pelle (presa isolatamente) e i suoi componenti;
2° la sostanza che tiene insieme attaccate le singole fibre della pelle;
3° la fibra pura;
4° la pelle sotto l'influenza dell'acqua;
5° la pelle sotto l'influenza della calce;
6° la pelle sotto l'influenza degli acidi allungati;
7° l'azione delle varie materie concianti sulla pelle in generale;
8° la cooperazione dei singoli componenti della pelle nella conciatura.

La pelle.

In questa prima parte del suo lavoro Reimer considera la pelle dal punto di vista anatomico e fisiologico e descrive l'aspetto e le proprietà fisiche di ognuno de' suoi elementi anatomici. Noi sorvoliamo su questa descrizione osservando solo con Reimer che le operazioni di concia si eseguiscono non già sulla pella nel senso generico della parola ma bensì sulla pelle privata di peli, delle parti carnose e del sangue come tutti sanno. Reimer poi preparò i campioni di pelle (1) destinati alle sue ricerche con un ripetuto lavaggio in acqua corrente e distillata dopo di aver ben bene

(1) *Reimer impiegò sempre nelle sue indagini pelle di vitello.*

Digitized by Google

raschiata la faccia interna della pelle onde eliminare gli ultimi resti di materia grassa, di calce e di sapone calcare.

Eseguito questo lavoro di preparazione della pelle Reimer procedette alla preparazione della

Sostanza che tiene insieme attaccate le singole fibre.

Rollet ha già altre volte comunicato di aver estratto dalla pelle animale mediante l'acqua, di barite e di calce un corpo che colla neutralizzazione di questi liquidi si separa sotto forma di un precipitato bianco e fioccoso. In un'altra memoria inserita negli atti dell'Accademia di Vienna lo stesso Rollet comunica di aver studiato più davvicino la sostanza in questione e di averla isolata: essa è amorfa, insolubile nell'acqua alcool ed etere, solubile negli alcali caustici. Eichwale la riconobbe identica colla mucina allora da lui scoperta.

Reimer volle ripetere le esperienze di Rollet per constatare se nella pelle animale si trovasse realmente presente lo stesso corpo: egli giunse ai medesimi risultati di Rollet.

Un nuovo fatto egli scoprì, cioè che la soluzione di sale da cucina di media concentrazione (circa 10 p. 0/0) scioglie molto facilmente la sostanza in questione, e gli sorge quindi il dubbio se con questo solvente non si potrebbe estrarla direttamente dalla pelle. Il risultato superò l'aspettativa. Si trattava poi di constatare se il corpo estratto col nuovo solvente fosse o no un corpo già conosciuto e in quest' ultimo caso quali fossero le sue reazioni. Reimer constatò che il modo chimico di comportarsi della nuova sostanza la distingue nettamente dai principii albuminoidi. Essa si scioglie facilmente negli alcali caustici e nelle terre alcaline. La soluzione alcalina viene precipitata dopo essere stata neutralizzata; il precipitato ottenuto è solubile negli acidi minerali. La soluzione acidificata non è precipitata :

dal ferrocianuro e ferricianuro potassico,

La soluzione neutra e leggermente alcalina non è del pari precipitata:

dal cloruro ferrico, solfato cuprico, acetato neutro di piombo cloruro mercurico

Invece viene precipitata:

dall'acetato basico di piombo, dall'acido tannico in eccesso, dal fosfato ferrico.

L'ebollizione non altera punto la soluzione sia neutra, sia acida.

L'aggiunta di grandi quantità di sali neutri degli alcali e delle terre alcaline determina la separazione delle sostanze dalla sua soluzione acida.

Sottoposta all'analisi elementare si ottennero i seguenti risultati:

	1	2	3	Media
C	46,00 p. 0/0	45,95	45,80	45,91
H	6,39 »	6,74	6,74	6,57
N	17,65 »	17,72	18,10	17,82
O	. . .	. . .	. . .	29,70
				100,00

Quando si tratta di sostanze, che, come questa di Reimer, non formano definite combinazioni dalle quali si possa derivare una formola chimica, ha per vero poco valore l'istituire una formola chimica poichè questa non può esprimere nulla di sicuro. Reimer indica nulladimeno quella della sostanza da lui preparata, nell'intento, come egli dice, di far risaltare i rapporti esistenti fra di essa e il tessuto animale.

Digitized by Google

La composizione centesimale conduce alla formola:

$$C_{30}H_{50}N_{10}O_{15}$$

		Calcolato	Trovato
30 at. C	— 30×12=360	45,57	45,91
50 » H	50× 1= 50	6,33	6,57
10 » N	10×14=140	17,72	17,82
15 » O	15×16=240	30,38	29,70
	790	100,00	100,00

Reimer ne conclude che questa sostanza differisce essenzialmente dalla mucina, e in vista della sua origine propone per essa il nome di *Coriina*.

È ora interassante il conoscere quale sia il modo di comportarsi di questa sostanza in presenza delle combinazioni che servono per la concia. Tra questa Reimer ha compreso l'allume ed in generale i sali d'alumina, il sal da cucina così detta in *bianco*, e l'acido tannico della quercia per la concia comune o *rossa*. Inoltre furono oggetto di studio anche quelle combinazioni di ferro che si prestano per la concia, mentre furono escluse le materie grasse e i loro prodotti di ossidazione, che sono impiegati in alcuni processi di conciatura.

Si può ammettere con una certa sicurezza che la coriina si trova allo stato di incompleta soluzione nella pelle animale privata di peli. Per la depilazione si impiega, come è noto, latte di calce; più raramente il sal da cucina, sostanze che sciolgono la coriina e quindi la eliminano dalla pelle. Perciò Reimer impiegò per le sue esperienze una soluzione di coriina negli alcali; l'acqua di calce si presta meno bene, poichè coll'aggiunta di allume si separa solfato di calce poco solubile, e coll'aggiunta di acido tannico si precipita il tannato di calce che potrebbe pregiudicare il risultato.

(continua) L. Gabba

Notizie di cristallografia

M. Websky — *Calcare nelle druse del granito di Striegau in Slesia.*

Scalenoedri diretti tetracisesaedrici, del simbolo $90\bar{8}$ portano modificazioni che corrisponderebbero al romboedro inverso 17. 17. $\bar{1}3$ ed allo scalenoedro diretto 63. 51. $\bar{5}1$. Forse le due ultime forme nuove sono da simboleggiarsi in modo più semplice $\bar{5}44$ e $4\bar{4}3$.

(*Tschermak*, Miner. Mittheil. 1872, 2° fasc.)

M. Websky — *Assinite di Striegau in Slesia.* L' autore osservò le forme 001, $\bar{1}11$, 111, 101, 201. 112, $1\bar{1}2$, 100, $3\bar{1}0$, $\bar{1}1\bar{1}$, $\bar{1}10$, $\bar{2}21$, $0\bar{2}1$, $1\bar{1}1$, $\bar{1}33$, di cui l' ultima è nuova. Meno certe sono altre 6 forme che sarebbero nuove, ma a simboli complicatissimi: 20. $\overline{20}$. 23, 16. $\overline{16}$. 19, 11. $\overline{11}$. 23, 7. $\bar{7}$. 10, 5. $\bar{5}$. 11, 1. $\bar{1}$. 31.

(ibidem, 1872, 1° fasc.)

A. Brezina — *Studii cristallografici sulla Wiserina, Senotimo, Meionite, Gesso, Eritrina, e Semonyite.*

Wiserina. L'autore conchiude dalle sue osservazioni che:

Digitized by Google

1. La Wiserina del S. Gottardo rassomiglia per sviluppo di faccie il Zircone, per costanti cristallografiche il Senotimo. Sono in fatti:

Senotimo	a : c :: 1 : 0.6201
Wiserina	a : c :: 1 : 0.6187.

Egli è probabile che l'analisi di *Wartha* (Pogg. Ann. vol. 128, 1866, p. 166) fu istituita sulla Wiserina del Gottardo.

2. Per sviluppo di faccie, per aspetto, e per il rapporto degli assi, la Wiserina del Binnenthal è diversa da quella del Gottardo, dal Senotimo e dal Zircone, onde è assai probabilmente una nuova specie, alla quale forse si riferiscono i saggi qualitativi istituiti da *Wiser* e *Kenngott* che vi poterono constatare la presenza di SiO_2 e TiO_2.

3. La Wiserina del Binnenthal va distinta per trovarsi in essa faccie *vere* combinate con facci *secondarie*. Le prime, cui spettano i simboli 401, 403, 203, 221, sono di posizione costante, per lo più lisce, talvolta striate, mai però coperte di sporgenze a foggia di squamme. Alle forme secondarie, oscillanti (poliedriche?) corrispondono i simboli 001, 509, 25.0.24, 15.0.2, 15.10.24, che dimostrano come il cristallo abbia la tendenza di produrre forme a simboli semplici (102, 101, 801, 325) senza che vi possa riuscire. Tali forme secondarie sono quasi sempre coperte di sporgenze lamellari, ad eccezione di 15.0.2 che è striata orizzontalmente.

4. Il rapporto degli assi nella Wiserina del Binnenthal fu trovato, su 2 cristalli:

a : c ::	1 : 0.6288
	1 : 0 6292,
in media	1 : 0.6290.

Dall'elenco qui unito

Wiserina Gottardo	0.6187
Senotimo	0.6201
Wiserina Binnenthal	0.6290
Zircone	0.6404

segue che, cristallograficamente, la Wiserina del Binnenthal sta tra il Senotimo ed il Zircone, mentre la Wiserina del S. Gottardo è identica col Senotimo.

Senotimo. Sovra un cristallo di Hitterve, il Brezina potè determinare a : c :: 1 : 0.6201, e la nuova forma 311, che s'incontra anche sul Zircone.

Meionite. Un cristallo del M. Somma, terminato alle due estremità, permise di constatare l'emiedria a faccie parallele del diottaedrò 311, che si trova in combinazione con 100, 110, 111.

Gesso. Adottando l'orientazione e la forma primitiva scelte dal *Miller*, il *Hessemberg* calcolò dalle misure del *Descloizeaux* le seguenti costanti cristallografiche:

$$a : b : c :: 1 : 1.450967 : 0.60306128; \quad \eta(\lambda Z) = 98^\circ 54' 42''.$$

Ammettendo questi elementi, le 34 forme sinora conosciute assumono i simboli: 100, 010, 001, 310, 210, 320, 110, 230, 470, 120, 490, 250, 130, 270, 140, 290, 011, 023, 101, 103, $\bar{1}01$, $\bar{5}09$, $\bar{1}03$, 111, 131, 993, 733, $\bar{1}11$, $\bar{1}13$, $\bar{2}34$, $\bar{1}21$, 5.10.12, $\bar{1}31$, $\bar{1}33$. I due primi 310 e 320 furono scoperti dal *Brezina* sopra un bel cristallo proviente da Kalinka in Ungheria, della combinazione 100, 010, 310, 210, 320, 110, 120, 130, 111, $\bar{1}01$, $\bar{1}11$.

Eritrina. Da misure prese su cristalli della combinazione 010, 110, $10\bar{1}$, $11\bar{1}$, $11\bar{2}$

Digitized by Google

segue che le costanti cristallografiche della Eritrina possono considerarsi approssimativamente uguali a quelle della Vivianite, che sono, secondo *vom Rath*

$$a : b : c :: 0.7498 : 1 : 0.7017; \quad \eta = 104°26'$$

Gruppo della Simonyite. Furono misurati sinora i cristalli di 4 sali di questo gruppo isomorfo che corrisponde alla formola generale.

$Na_2\overset{II}{R}S_2O_8.4H_2O$ o meglio $Na_4\overset{II}{R}_2S_4O_{16}.5H_2O.3aq.$ (*Tschermak*): sono quelli in cui $\overset{II}{R}$ è sostituito da Fe, Mn, Zn, e Mg (Simonyite).

Orientando convenientemente i cristalli, si hanno i seguenti elementi:

$\overset{II}{R}$	a	b	c	η	AUTORE
Mn	1.3562	1	0.6633	100° 52′	Marignac
»	1.3518	1	0.6720	99 18	Scacchi
Fe	1.3495	1	0.6690	100 27	Marignac
Zn	1.3441	1	0.7110	100 22	Miller
Mg	1.3417	1	0.6772	101 29	Brezina

Ammesse tali costanti, le forme conosciute assumono i seguenti simboli:

FORME	Mn (Marignac)	Mn (Scacchi)	Fe	Zn	Mg
100	. . . . . .	—	. . . . . .	. . . . . .	. . . . . .
010	. . . . . .	—	. . . . . .	. . . . . .	—
001	—	—	—	—	—
$10\bar{1}$	. . . . . .	. . . . . .	. . . . . .	—	. . . . . .
$20\bar{1}$	—	—	—	. . . . . .	. . . . . .
210	—	—	—	—	—
110	—	—	—	—	—
120	. . . . . .	—	. . . . . .	. . . . . .	. . . . . .
130	—	. . . . . .	. . . . . .	. . . . . .	. . . . . .
011	. . . . . .	—	—	—	—
111	. . . . . .	—	. . . . . .	—	—
131	. . . . . .	—	. . . . . .	. . . . . .	. . . . . .
223	—	. . . . . .	. . . . . .	. . . . . .	. . . . . .
$\bar{1}11$	. . . . . .	—	. . . . . .	. . . . . .	. . . . . .
$\bar{2}11$	. . . . . .	—	. . . . . .	. . . . . .	. . . . . .

(*Tschermak*, Min. Mitth., 1872, 1° fasc.)

Digitized by Google

A. Brezina — *Sulla simmetria del gruppo della Pirite.*

La Pirite, e le sostanze isomorfe con essa, si considerano generalmente come dotate di semplice emisimmetria (*v. Lang.*) ossia emiedria a faccie parallele; tuttavia vi sono delle ragioni che farebbero supporre che i suddetti minerali debbansi ritenere emisimmetrici ed in pari tempo emiedrici (em. a facce inclinate), nel qual caso formerebbero una sola famiglia cristallografica coi gruppi:

1. $Na_2Cl_2O_6.Na_2Br_2O_6.Na_2J_2O_6$
2. $BaN_2O_6.PbN_2O_6.SrN_2O_6$
3. $Na_2Ur_4C_{12}H_{28}O_{16}$ (Acetato uran.-sodico)
4. $Na_2Sb_2S_4.18H_2O.Na_2Sb_2Se_4.18H_2O$,

i cui membri, come è noto, godono emisimmetria emiedrica (tetartoedria) ed essendo trasparenti fanno girare il piano di polarizzazione.

Il gruppo isomorfo della Pirite si compone dei seguenti minerali:

Pirite	FeS_2	sfald. 100;	π
Hauerite	MnS_2	100	π
Cabaltite . . .	CoSAs	100	π
Gersdorffite . .	NiSAs	100	π
Corinite . . .	NiS(9/11As, 2/11Sb) .	100	ol
Ullmannite . .	NiS(1/10As, 9/10Sb) .	100	K

Or bene, le tre ultime sostanze, essendo composte di variabili quantità di NiSAs e NiSSb, possono ritenersi quali isomorfi. È bensì vero che la Gersdoffite è emisimmetrica (π), la Corinite oloedrica (ol), e la Ullmannite emiedrica (K), ma, come da molti esempii si sa, la mancanza dell'emiedria esterna, cristallografica, non indica punto che anche fisicamente i cristalli siano privi di emiedria. Ammettendo la emiedria per la Corinite e la Gersdorffite, non v'ha motivo di negarla per gli altri minerali del gruppo. Fra i quali anzi vi sono due, la Pirite e la Cabaltite, che per i loro caratteri termoelettrici devonsi considerare non soltanto come emisimmetrici, ma altresì come emiedrici, poichè solo dalla coesistenza della emisimmetria e della emiedria deriva la emiedria fisica (tetartoedria, emiedria strutturale). Per decidere, se la termoelettricità realmente dipende dalla emisimmetria emiedrica (tetartoedria) converrebbe indagare le proprietà elettriche della Gersdorffite e della Ullmannite.

G. Rose, nella sua interessante memoria sulle proprietà termoelettriche della Pirite e della Cobaltite (v. Gazz. chim. ital. 1871, p. 89) aveva enunciato l'ipotesi che tutti i cristalli di questi due minerali che presentano combinate forme dirette ed inverse, siano da considerarsi quali geminati. Il *Brenzina* dimostrà, per analogia, che, se ciò è possibile, non è però per nulla necessario.

(Tschermak, Min. Mitth. 1872, fasc. 1°).

G. vom Rath — *Mineralogische Mittheilungen XI Cont.*

61. Ein Beitrag zur Kenntniss des Anorthits. La scoperta della Anortite devesi a *G. Rose* (Ann. di Gilbert. vol. 13, 1823) il quale osservò sovra cristalli provenienti dal M. Somma, non meno di 18 forme semplici, e la legge di geminazione, abituale nei Feldespati triclini, per la quale è asse di rivoluzione la normale a 010. Più tardi parecchi altri cristallografi s'occuparono dello studio della Anortite. Lo *Scacchi* descrisse 5 forme nuove, non che una seconda legge di geminazione ad asse [010] (macrodiagonale della base, asse delle Y). Nel 1856 il *Hesenberg* (Min. Not. I) aggiunse alla già lunga serie di forme note altre quattro. *Marignac* scoprì due forme nuove ed istituì esattissime misure, di cui si servì anche *Descloizeaux* (Man. de Min. vol. I) per calcolare le costanti cristallografiche del minerale. Furono constatate tali misure dal *Kokscharow* (Min. Russlands, vol. IV p. 200 ecc.) il quale dimostrò l'identità della Le-

Digitized by Google

polite di Loja e Orrijärwi in Finlandia colla Anortite del Vesuvio. Oltre alla maggior parte delle forme già note sui cristalli vesuviani il valente cristallografo russo trovò sulla Lepolite parecchie forme nuove. Mentre *Hesserberg* e *Kokscharow* adottarono la orientazione introdotta dal *Rose*, il *Descloizeaux* vi sostituì un' altra analogia a quella adottata per gli altri feldspati triclini; e l'esempio da lui dato fu seguito più tardi da *v. Rath* (Pog· Ann. vol. 138 p. 449 ecc.) *Schrauf* (Atlas 2° fasc.) e *Strüver* (Atti Acc. Torino 1868 e 1871) (1).

Secodo *v. Rath*, può riassumersi nel modo seguente tutto ciò che sappiamo sinora della forma cristallina della Anortite del Monte Somma.

Costanti cristallografiche *(Marignac)*:

$$a\ (X) : b\ (Y) : c\ (Z) :: 1 : 1.57548 : 0.86663$$

$$\xi\ (Y\,Z) = 93^\circ\ 13'\ 22''; \quad \eta\ (Z\,X) = 115^\circ\ 55'\ 30''; \quad \zeta\ (X\,Y) = 91^\circ\ 11'\ 40''$$

Conosconsi 32 forme semplici: 001, 100, 010, 201, $\bar{1}01$, $\bar{2}01$, $\bar{2}03$, 021, $0\bar{2}1$ 061, $0\bar{6}1$, 013, $0\bar{2}3$, 110, $1\bar{1}0$, 130, $1\bar{3}0$, 111, $1\bar{1}1$, $\bar{1}11$, $\bar{1}\bar{1}1$, $\bar{2}21$, $\bar{2}\bar{2}1$, $\bar{2}41$, $\bar{2}\bar{4}1$, $\bar{4}21$, $\bar{4}\bar{2}1$, $\bar{4}23$, $\bar{4}\bar{2}3$, $\bar{1}\bar{3}1$, 241, $2\bar{4}1$ (2).

Dal quale elenco riesce manifesta la grande simmetria che tendono ad assumere la combinazione della Anortite, nonostante il loro carattere triclino. Infatti ad eccezione di 013, $0\bar{2}3$, $\bar{1}\bar{3}1$, tutte le forme poste a destra del piano coordinato XZ (corrispondente al piano di simmetria del sistema monoclino) hanno le loro complementari a sinistra di esso piano.

I cristalli di Anortite non sono soltanto distinti per dovizia di forme, ma ancora per disuguale sviluppo delle facce, il quale fenomeno rende sovente assai scabroso lo studio cristallografico del minerale. Sulla tavola stupendamente eseguita che accompagna la memoria del *v. Rath*, sono raffigurati 7 cristalli semplici che danno un'idea dei principali tipi dovuti ad asimmetrico sviluppo delle facce.

Sono 4 le leggi di geminazione (3) che furono constatate sulla Anortite:

1. Asse di gem. la normale a 010;
2. Asse di gem. [010] ossia l'asse delle Y o macrodiagonale della base 001;
3. Asse di gem. [001] ossia l'asse delle Z (verticale);

(1) *Sarebbero da aggiungervi: la nota cristallografica di* v. Lang *sulla Anortite della meteorite di Iuvenas, l'articolo di* Hessenberg *sulla anortite di Santorino (Min. Not. VIII) e lo scritto di* Webky *sulla Anortite dell' Eufoside di Neurode in Slesia (Zeitschrift der deutschen geol. Ges 1864 vol. 16 p. 530) Non sembra però certo che il Feldspato di Neurode debbasi considerare come Anortite.* G. S.

(2) Kokscharow *osservò inoltre sulla Lepolite:* $0\bar{4}1$, 023, $1\bar{1}2$. G. S.

(3) *L' illustre cristallografo di Bonn ci permetterà una osservazione sul modo in cui si esprime rispetto ai geminati del sistema triclino. Dice infatti che nel tipo triclino giammai contemporaneamente il piano di geminazione è faccia possibile e l'asse di geminazione spigolo possibile. Non può aver luogo che l' uno o l' altro, poichè nel sistema triclino nè due facce s'incontrano ad angolo retto, nè vi ha spigolo normale ad una faccia. « Ora il* Sella, *nella sua memoria sul boro adamantino, nota B. 1, ha dimostrato che « nei sistemi cristallini nei quali il prodotto di ciascun parametro per se stesso, e per la projezione sovra di esso di ogni altro parametro, sia un numero razionale, ogni piano perpendicolare ad uno spigolo possibile è faccia possibile, ed ogni retta perpendicolare ad una faccia possibile è spigolo possibile. » L'accennata ipotesi sui parametri, forse non è mai esattamente avverata in natura (salvo nel sist. monometrico), nè potrebbe esserlo se non in casi speciali, ma non è da ritenersi senz'altro, quale impossibile.* G. S.

Digitized by Google

4. Asse di gem. una retta, posta nel piano 010 e normale allo spigolo [001].

1. La *prima* legge (asse la normale a 010) comune a tutti i Plagioclasii, è la più frequente, e fu già osservata da *G. Rose*. I geminati che obbediscono a questa legge hanno comuni tutte le zone cui appartiene 010. Talvolta son regolarissimi, in molti casi però anche irregolari, e non di rado si osservano cristalli apparentemente semplici in cui sono intercalate sottili lamelle a modo di gemini.

2. Devesi la scoperta della *seconda* legge (ad asse [010]) allo *Scacchi*. I gemini non hanno comune che la zona [010]. Le facce 010 dei due individui uniti s'incontrano da un lato sotto un angolo rientrante, dall'altra parte con un angolo sporgente. Vi sono due modificazioni di gemini: negli uni l'angolo rientrante è posto a destra, negli altri a sinistra. Osservansi anche geminati a penetrazione che seguono questa legge. (V. *v. Rath* Min. Mitth. n. 35, Ann. Pogg. vol. 138). Assai interessanti sono le considerazioni dall'autore esposte rispetto al piano di congiunzione dei geminati ad asse [010]. Sovente s'incontrano cristalli apparentemente semplici, in cui sono intercalate lamelle sottili secondo la legge in discorso, nè mancano gruppi geminati composti di più di due individui. Il *v. Rath* constata anche, secondo nuovi ed interessanti esempi, una osservazione già prima stata publicata da *Strüver*, l'esistenza cioè di gruppi polisintetici in cui si verificano contemporaneamente la prima e seconda legge di geminazione.

3. La *terza* legge per cui asse di geminazione è lo spigolo [001] ossia l'asse verticale, fu trovata da *Strüver* (Atti Acc. Torino 1868). Sono possibili due modificazioni di gemini ad asse [001] secondochè, di due individui paralleli ed in posizione normale, o quello sinistra o quello destra si supponga girato per 180° attorno a [001]. Il gruppo descritto da *Strüver*, come i due altri osservati da *v. Rath*, spettano alla *prima* modificazione. Incontransi gruppi in cui questa *terza* legge è combinata colla *prima*, ed altri ancora sovra cui si verificano tutte e tre le leggi finora descritte.

4. Alle tre leggi già note il *v. Rath* ne aggiunge una *quarta*: due individui si trovano in posizione tale che l'uno sembra girato rispetto all' altro per 180° attorno ad una retta posta nel piano 010 e normale allo spigolo [001]. L'asse di geminazione sarebbe adunque una retta non cristallonomica. Una simile eccezione alla legge generale cui obbediscono i geminati, sembra assai strana, ma se ne conosce già un altro caso nel Periclino. *(Pogg. Ann. vol. 147, fasc. 1).*

G. v. Rath — *Ueber das Krystallsystem des Leucits.*

A prima vista sembrerà strano ai cristallografi che si possano sollevare dei dubbii riguardo al sistema cristallino della Leucite, minerale che diede il nome ad una delle forme più caratteristiche del tipo monometrico (leucitaedro 211). Eppure le recenti indagini dal *Rath* istituite su cristalli di Leucite vitrea del Monte Somma, dimostrano ad evidenza spettare il minerale in questione al sistema dimetrico. Il *Rath* infatti deduce dalle sue misure, che il supposto icositetraedro regolare (211) della Leucite non è altro che la combinazione di una piramide dimetrica (111) con un diottaedro (421), alle quali forme talvolta si aggiungono la piramide (207) ed il prisma a sezione quadrata (110). Le ultime due forme, nell'ipotesi monometrica, corrisponderebbero al rombododecaedro. Il rapporto dei para-metri è:

a (asse orizzontale) : c (asse verticale o di simmetria) :: 1.8998 : 1 :: 1 : 0.52637

Frequentissimi sono geminati secondo la legge: asse di geminazione la normale ad una faccia della piramide (201). Si osservano gemini polisintetici, composti di un individuo in posizione normale con lamelle intercalate secondo le otto facce (2 a 2 parallele) della piramide (201).

Il quasi assoluto accordo che v' ha tra i valori angolari misurati e quelli dedotti dalle succennate costanti, non che l'analisi quantitativa eseguita su cristalli identici a quelli misurati, non lasciano alcun dubbio sui risultati cui giunse l'autore. I quali

Digitized by Google

vengono anzi confermati dai fenomeni che offre la Leucite nell'apparecchio di polarizzazione, fenomeni ben noti a coloro che si occupano dello studio microscopico delle rocce leucitiche.

(Estratto dal « Monatsbericht der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin ». Seduta del 1 agosto 1871).

G. Strüver.

SOMMARIO DI GIORNALI

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin

Anno 1872, t. V, n. 17 a 20.

237. **M. Nencki** — *Ricerche sul gruppo dell'acido urico,* p. 886.

Facendo passare del cianogeno attraverso ad una serie di palloni contenenti una soluzione acquosa calda di acido barbiturico, il cianogeno è completamente assorbito mentre il liquido si colora in un bel rosso e si depone un precipitato cristallino di un nuovo corpo della composizione $C_6H_4N_4O_3$, che l'autore chiama *cianomalonilurea;* questa sostanza cristallizza con una molecola d'acqua, che perde a 140°; bollita con acqua non si scompone; scaldata si imbrunisce a 240° e poscia si carbonizza per la maggior parte; l'acido solforico già a 100° la trasforma con svolgimento di CO_2 in diversi prodotti nuovi. Si scioglie nella potassa acquosa fredda trasformandosi in un sale potassio $C_6H_5KN_4O_4$, cristallizzato in aghi, di un nuovo acido, il *cianuromalonico;* quest'acido allo stato di libertà, ottenuto per l'azione di un acido forte sulla soluzione alcalina si presenta in piccoli aggruppamenti di aghi microscopici ed è pochissimo solubile nell'acqua; esso si scompone colla massima facilità fornendo acido cianidrico, e dà per la seguente reazione:

$$C_6H_6N_4O_4=C_5H_5N_3O_4+CNH,$$

un altro acido monobasico cristallizzato in aghi, che ha la composizione e le proprietà dell'acido *malobiurico* ottenuto da Baeyer scaldando acido barbiturico con urea, se si eccettua che l'autore l'ha ottenuto ben cristallizzato, mentre Baeyer lo ha descritto come un precipitato granuloso.

238. **M. Nencki** — *Sulla eliminazione dell'acqua nel corpo animale,* p. 890.

239. **C. Unger** — *Sull'oltremare,* p. 893.

240. **A. de Aguiar** — *Sulle nitronaftaline,* p. 897.

L'autore in continuazione delle sue precedenti ricerche su questo soggetto ha esaminato l'azione dell'acido nitrico sull'α dinitronaftalina, della quale ha trovato il p. di fusione a 216° (Aguiar e Lautman 210; Wichelhaus e Darmstädter 214°): gr. 15 di questo corpo furono scaldati in un pallone con gr. 200-250 di acido nitrico fumante a 45°B., per 8 ore; lasciando allora raffreddare si depone una sostanza cristallizzata, (gr. 11); l'acido nitrico separato precipita per l'aggiunsione di acqua un altro poco di sostanza (gr. 1) e la soluzione svaporata lascia un residuo (gr. 6). La parte solida insolubile nell'acqua fu riconosciuta come principalmente formata dell'α trinitronaftalina già descritta (p. di f. 122°) insieme a piccole quantità di tetratrinonaftalina e di un'altra sostanza solubilissima nell'alcool, quasi insolubile nel cloroformio e pochissimo solubile nell'acido acetico, la quale si fonde a 212° ed ha la composizione ed i caratteri dell'acido nitroftalico $C_6H_3(NO_2)(COOH)_2$ già ottenuto da Marignac, e del quale l'autore ha fatto determinare la forma cristallina al Dr. Costa: l'autore ha pure esaminato i sali di bario e di argento di questo acido.

Digitized by Google

Operando nel modo sopra descritto non si riesce ad avere nè un isomero delle trinitronaftalina α, nè alcun altro composto; però versando gr. 150 di acido nitrico a 45° sopra gr. 9 di dinitronaftalina α e poscia aggiungendo gr. 150 di acido solforico a 66°, si ottiene quasi la quantità teoretica di un'altra trinitronaftalina che purificata si fonde a 154° ed è identica a quella di Beilstein, per la quale quest'ultimo aveva trovato il punto di fusione 148°.

241. A. Kekulé e A. Franchimont — *Sul trifenilemetane*, p. 906.

Gl'idrocarburi omologhi della benzina si considerano ordinariamente, come derivati di questa per sostituzione di radicali alcoolici all'idrogeno; però possono anche considerarsi, come si è fatto già per gli acooli, gli acidi e le aldeidi, quali derivati della serie grassa in cui l'idrogeno sia sostituito dal fenile. Partendo dal metane si può così avere la serie seguente:

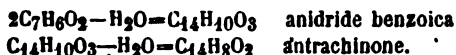
$CH_3.C_6H_5$	fenilmetane
$CH_2(C_6H_5)_2$	difenilmetane
$CH(C_6H_5)_3$	trifenilmetane
$C(C_6H_5)_4$	tetrafenilmetane.

Il primo di questi idrocarburi è il toluene, il secondo è stato ottenuto prima da Jena poscia da Zincke, il terzo lo hanno ora ottenuto gli autori facendo agire sul clorobenzol $C_6H_5.CHCl_2$ il mercuro-fenile, alla temperatura di 150-155° in tubi chiusi: il prodotto fu estratto con etere, poscia trattato con soda ed HCl per eliminare un poco di cloruro di mercurofenile trasportato ed infine cristallizzato dall'alcool o dalla benzina. Il trifenilmetane si fonde a 92°,5 e bolle verso 355°; dalla soluzione colla benzina cristallizza combinato ad essa e forma cristalli fusibili a 76°. Coll'acido solforico fumante il trifenilmetane forma un solfacido $CH(C_6H_4.SO_3H)_3$, di cui il sale baritico fu analizzato.

242. A. Kekulé ed A. Franchimont — *Sul cloruro di benzofenone e sulla formazione dell'antrachinone nella preparazione del benzofenone*, p. 908.

Gli autori allo scopo di ottenere il tetrafenilmetane hanno preparato il cloruro del benzofenone, il quale avrebbe dovuto dare quell'idrocarburo per l'azione del mercurofenile. Behr che ha esaurito questo cloruro dice ch'esso non distilla senza scomposizione; gli autori lo hanno ottenuto sotto forma di olio che bolle a 220° sottopressione di 671mm. e verso 298-300° alla pressione ordinaria, il suo p. sp. a 18°,5 è =1,235; l'acqua bollente lo scompone rapidamente rigenerando il benzofenone. Lo studio del prodotto che fornisce col mercurofenile non è ancora terminato.

Gli autori hanno inoltre osservato che nella preparazione del benzofenone per la distillazione del benzoato calcico, senza eccesso di calce, si forma un poco di antrachinone, la cui formazione spiegano con una particolare condensazione dell'acido benzoico, che si esprime colle equazioni:

$2C_7H_6O_2 - H_2O = C_{14}H_{10}O_3$	anidride benzoica
$C_{14}H_{10}O_3 - H_2O = C_{14}H_8O_2$	antrachinone.

Gli autori hanno pure ottenuto una piccolissima quantità di un altro prodotto secondario, che è un idrocarburo $C_{14}H_{10}$ fusibile a 145°.

243. K. Heumann — *Sopra gli azoderivati clorurati della benzina*, p. 910.

La clorobenzina solida fusibile a 83° sciolta in poco alcool (modificaziona α) scaldata con una volta e mezzo del suo volume di soluzione alcoolica concentrata di potassa, produce una reazione energica, e pel raffreddamento dà una massa formata di aghi bruni, che lavati con acqua, in cui sono insolubili, e trattati in soluzione alcoolica replicate volte con carbone animale, forniscono della *dicloroazoossibenzina*

Digitized by Google

$C_{12}H_8Cl_2N_2O$, sotto forma di aghi di color giallo pallido, dotati di splendore serico, fusibili a 155-156° e sublimabili senza scomposizione.

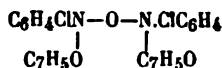
Operando in modo analogo colla modificazione liquida (β) della cloronitrobenzina la reazione è meno energica, una buona parte della cloronitrobenzina resta inalterata, e si forma sempre un poco del composto precedente che deve attribuirsi alla incompleta purezza di questa modificazione della cloronitrobenzina; un azo-composto corrispondente non si riesce ad ottenerlo.

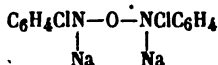
La dicloroazoossibenzina sopra cennata si scioglie a caldo nell'acido nitrico fumante e fornisce un derivato *mononitrato* $C_6H_3Cl(NO_2) \overset{N - NClC_6H_4}{\diagdown_O\diagup}$, il quale si fonde a 134° ed è poco solubile nell'alcool freddo.

La dicloroazoossibenzina si scioglie con elevazione di temperatura nell'acido solforico fumante, e pel raffreddamento si depongono cristalli, i quali lavati con acqua, sciolti nell'alcool e trattati con nero animale, si presentano di un colorito giallo rossastro: si fondano a 183° e costituiscono la *dicloroazobenzina* $C_{12}H_8Cl_2Az_2$. Quest'ultimo composto si forma ancora distillando il prodotto dell'azione della potassa sulla cloronitrobenzina; contemporaneamente distilla pure della cloroanilina fusibile a 64°, ed identica perciò a quella ottenuta da Hofmann dalla cloroisatina.

244. A. W. Hofmann e A. Geyger — *Sull'azione del sodio sopra i nitrocomposti clorurati*, p. 915.

Facendo agire il sodio sulla cloronitrobenzina α, si ottiene un corpo nero poco stabile che scaldato a 100° con joduro di metile dà una massa cristallina gialla che distillata con l'acqua, fornisce joduro di metile ed una certa quantità di cloronitrobenzina inalterata, mentre lascia come residuo della dicloroazoossibenzina identica a quella descritta nella precedente memoria di Heumann. Facendo agire sul corpo nero cennato, sospeso nell'etere, il cloruro di benzoile si ottiene una sostanza cristallizzata in bei prismi fusibili a 125°, che gli autori, avuto riguardo alla sua composizione, considerano come

$$\begin{array}{ccc} C_6H_4ClN & -O- & N.ClC_6H_4 \\ | & & | \\ C_7H_5O & & C_7H_5O \end{array}$$

ammettendo che il prodotto da cui si forma sia un prodotto sodato della composizione:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_4ClN & -O- & NClC_6H_4 \\ | & & | \\ Na & & Na \end{array}$$

La dicloroazoossibenzina, scaldata a 100° con solfuro di ammonio, dà un prodotto cristallizzabile e fusibile a 122° che è l'*idrocloroazobenzina* $C_{12}H_{10}Cl_2Az_2$; bollendo questo corpo lungamente con alcool si produce dicloroazobenzina fusibile a 184°.

Il sodio è senza azione a 100° sulla β cloronitrobenzina.

La bromonitrobenzina fusibile a 126° si comporta precisamente come la modificazione della cloronitro; si forma un corpo nero che l'acido cloridrico trasforma in *dibromoazoossibenzina* fusibile a 172°.

Col cloronitrotoluene si forma *dicloroazoossitoluene* $C_{14}H_{12}Cl_2N_2O$, fusibile a 128°.

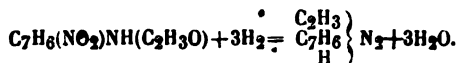
245. F. Hobrecker — *Sopra i prodotti di riduzione dei nitroaceto-composti*, p. 920.

Trattando la nitroacetoamidobenzina (nitroacetoanilide) con stagno e HCl ha luogo una reazione molto energica, e la soluzione sbarazzata con H_2S dallo stagno, fornisce per lo svaporamento cristalli di cloridrato di diamidobenzina.

Etenildiamidotoluene. Sottoponendo al trattamento precedente il nitroacetoamidotoluene, si ottiene un cloridrato solubilissimo nell'acqua, difficilmente cristallizzabile,

Digitized by Google

la cui soluzione acquosa trattata con idrato sodico, mette in libertà una base che si rapprende subito in cristalli radiati: questa base purificata per cristallizzazione dell'acqua bollente in presenza del carbone animale, si presenta in tavole romboidali, molto solubili nell'alcool e l'etere e fusibili a 203°; la sua composizione corrisponde alla formola $C_9H_{10}N_2$ e si forma per la seguente equazione:

$$C_7H_6(NO_2)NH(C_2H_3O)+3H_2=\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_7H_6\\H\end{matrix}\right\}N_2+3H_2O.$$

Etenildiamidoxilene. Si forma dal nitroacetoamidoxilene come la base precedente; non si può ottenere cristallizzato, e bolle senza scomposizione ad una temperatura superiore al punto di ebollizione del mercurio e si rapprende pel raffreddamento in una massa resinosa, insolubile nell'acqua anche bollente e solubile nell'alcool e l'etere. Il suo *cloridrato* cristallizza dall'acido cloridrico diluito in grossi aghi bianchi, molto solubili nell'acqua, e forma col $PtCl_4$ un sale doppio che cristallizza senza scomposizione dall'acqua bollente. Il nitrato forma aghi splendenti lunghi più centimetri.

Etenildiamidoxilenuretana $C_{13}H_{16}N_2O_3$. Si forma facilmente per l'azione dell'etere cloroossicarbonico sulla soluzione eterea della base precedente; costituisce lunghi aghi setacei, che si fondono nell'acqua bollente e sono solubilissimi nell'alcool e l'etere.

Eteniltriamidobenzina, $C_9H_9N_3$. Per ottenere questo composto si prepara l'acetilderivato della diamidobenzina, il quale nitrato e quindi ridotto con stagno e HCl, fornisce il composto cennato in forma di lunghi aghi bianchi che si colorano all'aria: il *cloridrato* forma aghi sottili molto solubili, il *nitrato* è invece poco solubile.

246. A. Michaelis e O. Schifferdecker — *Sulla esistenza e la dissociazione del tetracloruro di solfo,* p. 924.

Secondo Carius il cloruro di solfo SCl_2 è un miscuglio di sottocloruro S_2Cl_2 e di un cloruro SCl_4, mentre secondo Hübner e Guérout il cloruro SCl_4 non esiste. Carius aveva dedotto la esistenza del cloruro SCl_4 dalla formazione del cloruro di tionile nell'azione del cloruro di solfo saturo di cloro sull'acido benzoico e sull'alcool; gli autori volendo confermare l'opinione di Carius sulla formazione del cloruro di tionile, hanno fatto reagire del cloruro di solfo saturato a —19° di cloro con l'anidride solforica, ed hanno infatti ottenuto per tal mezzo, partendo da gr. 20 del cloruro S_2Cl_2, con gr. 50 di SO_3, gr. 56 di $S_2O_5Cl_2$ e gr. 22 di $SOCl_2$; col doppio del cloruro di solfo la reazione si compie nel modo indicato dalla equazione:

$$SCl_4+SO_3=SOCl_2+SO_2+Cl_2$$

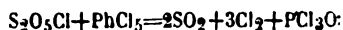
Gli autori credono che queste esperienze dimostrino la esistenza del cloruro SCl_4; che ammettono però esistere in stato di dissociazione a temperatura anche bassa, al che è dovuta la facilità con cui una corrente di CO_2 ne espelle Cl_2 trasformandolo in SCl_2.

Gli autori hanno pure fatto reagire il SCl_4 sopra il composto SO_3HCl; a freddo si forma una massa cristallina $SO_2Cl.OCl_3S$ per la seguente equazione:

$$SO_2ClOH+Cl_4S=SO_2O.Cl_3S+HCl.$$

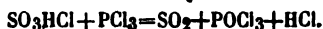
Michaelis in una nota aggiunta a questo lavoro rende inoltre conto di alcunì esperienze di Geuther relative all'azione di cloruri di fosforo sull'acido solforico ed i suoi clorurí. Il percloruro di fosforo col $S_2O_5Cl_2$ dà

$$S_2O_5Cl+PhCl_5=2SO_2+3Cl_2+PCl_3O.$$

Digitized by Google

ma l'anitride solforosa si scompone alla sua volta:

$$PCl_5+SO_2=PCl_3O+SOCl_2.$$

Il tricloruro di fosforo con l'acido solforico forma acido fosforoso e SO_3HCl, il quale reagisce sul tricloruro di fosforo nel senso indicato dalla equazione:

$$SO_3HCl+PCl_3=SO_2+POCl_3+HCl.$$

247. **C. Scheibler** — *Sull'azione della soluzione cuproalcalina sullo zucchero di canna e sopra un miscuglio di zucchero di canna e di zucchero di uva*, p. 928.

E. Feltz comunicò alla seduta dell'Accademia di Parigi del 21 ottobre una nota nella quale dimostra che lo zucchero di canna riduce la soluzione cuproalcalina, e che perciò le determinazioni del glucoso in presenza dello zucchero di canna fatte col reattivo di Trommer danno risultati più elevati.

L'autore rammenta che egli sin dal 1869 aveva mostrato lo stesso atto ed aveva fatto vedere che la quantità di ossidulo di rame che lo zucchero di canna riduce è dipendente dalla durata della operazione.

248. **A. Michaelis** — *Sopra l'azione del percloruro di fosforo sul solfocloruro secondo Barbaglia e Kekulé*, p. 929.

Barbaglia e Kekulé (v. Gazz. chim. t. II, p. 462) hanno mostrato che il percloruro di fosforo agisce sul cloruro benzolforico secondo l'equazione.

$$C_6H_5SO_2Cl+PCl_5=C_6H_5Cl+SOCl_2+POCl_3$$

ed interpretarono questa reazione ammettendo che si forma prima $PSCl_3$, il quale poi per mezzo di un ossido sconosciuto di cloro Cl_2O_2 sia trasformato in $SOCl_2$ e $POCl_3$. L'autore crede che la reazione possa spiegarsi in un modo più facile. Infatti il cloruro di solforile si comporta col PCl_3 nel modo qui sotto indicato:

$$SO_2Cl_2+PCl_3=SOCl_2+PCl_3O:$$

inoltre le esperienze di Otto rendono probabile che il cloro alla luce solare trasformi il cloruro benzolsolforico in C_6H_5Cl e SO_2Cl_2. L'autore ammette che alla temperatura di 200-210°, alla quale Barbaglia e Kekulé hanno operato, il $PhCl_5$ essendo già scomposto per la maggiòr parte in PCl_3 e Cl_2, avvenga la reazione indicata da Otto, e, che il cloruro di solforile così prodotto faccia poi col tricloruro di fosforo la reazione sopra cennata.

294. **E. Schmidt** — *Sopra un nuovo idrocarburo isomero dell'antracene*, p. 930.

L'autore ha ottenuto un nuovo isomero dell'antracene diverso da quello recentemente esaminato da Gräbe; questo nuovo idrocarburo si forma per l'azione dello stagno e l'HCl sul mononitroantracene rosso ottenuto col metodo di Bolley: cristallizza in tavolette sottili e splendenti la cui soluzione alcoolica è dotata di una fluorescenza bleu violetta come l'antracene; si fonde a 247° (antracene 213°, corpo di Graebe 105°). la soluzione nella benzina si combina con l'acido picrico.

Lo stesso idrocarburò si forma pure scaldando il mononitroantracene, a quanto pare contemporaneamente a del binitroantracene.

Nella riduzione del mononitroantracene, insieme all'isomero dell'antracene, si forma pure dell'amido-antracene.

250. **E. Ostermayer e R. Fittig** — *Sopra un nuovo idrocarburo dal catrame*, p. 933.

Della scoperta di questo idrocarburo fu fatto cenno da Fittig alla riunione dei naturalisti in Lipsia (V. Gazz. chim. t. II, p. 457); avendo però dopo quel tempo Gla-

Digitized by Google

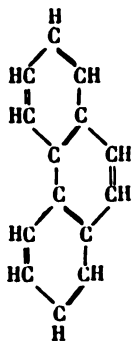
ser ritornato a scoprire questo corpo e Gräbe avendone fatto lo studio (V. Gazz. chim. t. II, p. 461), gli autori hanno creduto di non aspettare più per pubblicare i risultati già da loro ottenuti.

Il nuovo idrocarburo ottenuto dagli olj del catrame, bollenti sopra 300°, per distillazioni frazionate, cristallizzazioni a bassa temperatura, compressione e ripetute cristallizzazioni dall'alcool, si fonde a 97-99° ed ha la stessa composizione dell'antracene. Con l'acido picrico dà un composto che cristallizza in piccoli aghi rossi. In soluzione eterea si combina al bromo e fornisce un bibromuro $C_{14}H_{10}Br_2$.

Ossidato col bicromato potassico e l'acido solforico dà un chinone $C_{14}H_8O_2$, fusibile a 195° e cristalizzato in magnifici aghi aranciati, isomero dell'antrachinone, il quale dell'acido solforoso è ridotto nel corrispondente idrochinone, che cristallizza in aghi splendenti e scoloriti. Il chinone è difficilmente ridotto dalla tornitura di zinco e fornisce l'idrocarburo primitivo: esso è capace di una ossidazione ulteriore e si trasforma allora in un acido dibasico $\begin{matrix} C_6H_4.COOH \\ | \\ COH_4.COOH \end{matrix}$ che gli autori chiamano *acido difenico*; è questo un corpo mediocremente solubile nell'acqua calda, solubilissimo nell'alcool e l'etere e fusibile a 226°: distillato con un eccesso di calce non fornisce del difenile, come gli autori aspettavano, ma dà invece un nuovo composto $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CO$, che cristallizza da un miscuglio di alcool ed acqua in aghi giallochiari, si fonde a 83.5-84° e distilla sopra 300° senza scomporsi; questo corpo che gli autori chiamano *difenilacetone* fuso con la potassa dà un nuovo acido, il *difenilmonocarbonico*, fusibile a 102-103°, per la seguente equazione:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_9 \end{matrix} \!\!> CO + KOH = \begin{matrix} C_6H_4.CO.OK \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Gli autori credono che tutte le reazioni cennate mostrino che al nuovo idrocarburo spetti la seguente formola di struttura, proposta da Gräbe e Liebermann per l'antracene ordinario:

```
          H
          C
        /   \
      HC     CH
      ‖      |
      HC     C
        \   / \
          C     CH
          |     ‖
          C     CH
        /   \ /
      HC     C
      ‖      |
      HC     CH
        \   /
          C
          H
```

251. A. Henninger — *Corrispondenza di Parigi dell'11 novembre 1872*, p. 937.

252. R. Gerstl — *Corrispondenza di Londra del 16 novembre*, p. 939.

Parker: *Influenza dell'alcool sulla temperatura e il peso dei corpi.*

G. Gore: *Sopra alcune proprietà dell'ammoniaca liquefatta.* Furono trattate con

Digitized by Google

l'ammoniaca circa 250 sostanze; degli elementi si sciolgono solamente i metalli alcalini, il jodio, il solfo e il fosforo. Fra i sali i più solubili sono i nitrati, cloruri, bromuri e joduri, mentre gli ossidi, i fluoruri, i solfuri, i carbonati e i solfati sono per la maggior parte insolubili.

A. H. Smee: *Presenza delle sostanze organiche nell'atmosfera.*

W. Crookes: *Ricerche sul peso atomico del tallio.* Questa determazione è stata fatta trasformando in nitrato un peso conosciuto di tallio. Le pesate erano fatte prima nell'aria poscia nel vuoto. La media di dieci esperienze ha condotto al numero 203,642 se si amettono per l'ossigeno il peso atomico 15,960 e per l'azoto 14,009 (Stas).

B. C. Brodie: *Azione della elettricità sui gas.*

Ross: *Sulla pirologia o analisi del del fuoco.*

A. Schuster: *Sullo spettro dell'azoto.* Le esperienze dell'autore mostrano che l'azoto esente di ossigeno ha un solo spettro, e che gli spettri secondarj dell'azoto osservati da Plücker e da Hittorf debbono attribuirsi agli ossidi di azoto.

A. Liversidge: *Sulle soluzioni saline soprasature.* Un grande numero di esperienze, fatte per la maggior parte col sale di Glauber, portano alle seguenti conclusioni:

1. I liquidi e i corpi solidi che come l'alcool, la calce anidra ecc. producono la cristallizzazione delle soluzioni soprasature, non agiscono per la loro igroscopicità.

2. Membrane sottili, con poco olio, non agiscono come nuclei.

3. Cristalli chimicamente puri del sale normale (con $10H_2O$) sono buoni nuclei.

4. Lasciando svaporare spontaneamente soluzioni soprasature di sale di Glauber, non si ottengono i cristalli del sale normale, come nel caso in cui si agiti la soluzione con una asta scabrosa, ma cristalli con 7 mol. di acqua.

Le particelle atmosferiche, che determinano la cristallizzazione delle soluzioni saprasature del sale di Glauber, l'autore le crede di solfato sodico, che derivano dol cloruro sodico e dall'acido solforoso.

E. Sonnstadt: Descrive un metodo per riconoscere le piccole tracce di oro che si trovano nell'acqua del mare, e per determinare il jodio contenuto nelle acque minerali o del mare.

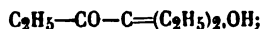
253. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda,* p. 942.

254. **L. Henry** — *Sull'etere cianocarbonico,* p. 946.

L'autore a proposito della notizia preliminare di Weddige sull'etere cianocarbonico (V. Gazz. chim. t. II, p. 457 e 469), rammenta che egli sin dal 1869 era stato condotto dalle sue ricerche a tentare la preparazione di questo composto, ed aveva poi annunziato nel *Compte Rendu* del 1 agosto 1870 (t. 71, p. 314-318) ch' egli credeva di avere ottenuto per l'azione del $PhCl_5$ sull'ossamato etilico $C_2O_2 \left\{ \begin{matrix} H_2N \\ C_2H_5O \end{matrix} \right.$ l'etere cianoformico CN-CO. C_2H_5O.

255. **L. Henry** — *Sul cloruro etilossi ossalico,* p. 949.

1. Facendo agire sul cloruro dell'acido etilossalico $C_2H_5O.CO\text{-}COCl$, dello zinco-etile, aggiungendo poscia subito dell'acqua, e sciogliendo in HCl l'idrato di zinco che così si precipita e distillando, l'acqua trasporta una sostanza oleosa, la quale seccata e rettificata bolle a 175-176 ed ha a 12° il p. sp. di 0,98. L'analisi e la densità di vapore di questa sostanza conducono alla formola $C_8H_{16}O_3$; essa è perfettamente identica all'etere dietilossalico ottenuto da Frankland e Duppa facendo agire sull'etere ossalico lo zinco-etile, o il joduro di etile e lo zinco: l'autore lo chiama *dietilglicolato etilico* scrivendone la formola di struttura:

$$C_2H_5\text{—}CO\text{—}C{=}(C_2H_5)_2.OH;$$

esso è contemporaneamente un etere di un acido monobasico ed un alcool terziario.

2. L'autore a proposito della sintesi tentata da Ossikowsky e Barbaglia (V. Gazz.

Digitized by Google

chim. t. II, p. 425) dell'acido mesossalico per mezzo dell'etere cianoossalico, fa rilevare come poteva prevedersi che il cianogeno di questo composto per l'azione dell'acqua sarebbe uscito allo stato di acido cianidrico..

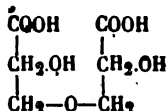
256. **R. Fittig** — *Sull'acido metatoluico*, p. 934.

Ahrens che ottenne il primo quest'acido (Zeitschrift, 5, 106) ne trovo il punto di fusione a 90-93°, Tawildarow (Zeitschrift, 6,419) a 85, Wurtz (Comp. Ren. 70,350) a 90° ed infine Richter a 105-103° e se sublimato a 108°.

L'autore ha ripreso lo studio di quest'acido ed ha cercato di prepararlo con un mezzo che escludesse la presenza degli acidi orto e para; Böttinger occupato nel laboratorio dell'autore sullo studio dell'acido pirotartrico, ha potuto ottenere una una considerevole quantità di acido uvitinico col metodo di Finckh ed ha trovato che scaldando 1 mol. di uvitinato calcico con 1 mol. di calce a bagno di sabbia per alcune ore, l'acido uvitinico perde CO_2 e si trasforma in acido metatoluico: la trasformazione ha luogo ad una temperatura superiore di quella della fusione del piombo. L'acido così ottenuto è più solubile nell'acqua delle altre due modificazioni dell'acido toluico e cristallizza in aghi fusibili esattamente a 105°.

W. Ramsay ha inoltre ripetuto la preparazione dell'acido metatoluico col metodo di Ahrens, ossidando il monobromoxilene, e riducendo poi l'acido monobromotoluico che si forma, ed ottenne dei risultati identici a quelli di Ahrens ed un acido fusibile a 92°; però quest'acido sciolto nell'alcool dà due forme di cristalli, cioè gruppi di cristalli matti e cristalli monoclini splendenti; i primi erano acido paratoluico puro, i secondi si fondevano esattamente a 105° ed erano l'acido metatoluico..

L'autore termina questa nota comunicando alcuni altri risultati ottenuti da Böttinger. Finckh aveva detto che il precipitato che si forma aggiungendo acqua di barite ad una soluzione di acido piruvico era un piruvato baritico basico derivante da un acido $C_9H_{12}O_9=3C_3H_4O_3$; ciò non è esatto. Sospendendo nell'acqua tale precipitato e trattandolo con una corrente di CO_2 passa nella soluzione un sale baritico e si precipita del carbonato; lo stesso sale solubile si forma sciogliendo il precipitato in acido acetico molto diluito e aggiungendo alcool; esso ha la composizione $C_6H_8O_7Ba$; pare perciò che la prima azione dell'idrato baritico sia quello di riunire, con eliminazione di H_2O, due mol. di acido piruvico e formare l'acido $C_6H_{10}O_7$, a cui deve attribuirsi la struttura:

```
COOH    COOH
|       |
CH2.OH  CH2.OH
|       |
CH2—O—CH2
```

257. **J. Thomsen** — *Sulla formazione e la scomposizione dell'acido formico*, p. 937.

258. **C. Bischoff** — *Sui derivati clorurati dell'acetone*, p. 963.

L'autore a proposito della sua precedente memoria su questo argomento (V. Gazz. chim. t. II, p. 461) aggiunge ora che già Glutz e Fischer (t. I, p. 553) avevano fatto delle ricerche simili ed avevano trovato che il monocloro ed il bicloro acetone bollono quasi alla stessa temperatura (119-120°).

259. **L. Henry** — *Osservazioni sul monocloroacetone*, p. 965.

1. L'autore aveva mostrato (Berichte 1872, p. 186) che il *glicide bicloridrico* a cui assegnò la costituzione $CH_2.CCl.CH_2Cl$, si trasforma in monocloracetone per l'azione dell'acido solforico; avendo però successivamente Friedel e Silva (Comptes Rendus 1872, p. 85) mostrato che il glicide dicloridrico che Reboul ottenne come una sostanza bollente a 101-102° era un miscuglio di due isomeri, uno $CH_2Cl.CCl.CH_2$ bollente a 94°, l'altro CHCl-CH.CHCl bollente a 106°, l'autore ha creduto conveniente di

8

Digitized by Google

rendere di publica ragione che il glicide dicloridrico ch' egli adoperò bolliva a 98° e che perciò era per la massima parte quello a cui Friedel aveva assegnato la costituzione stessa data da esso.

2. Il monocloroacetone reagisce facilmente con l'acetato potassico in soluzione alcoolica e si produce così un composto $CH_3.CO.CH_2(C_2H_3O_2)$ che può considerarsi come l' acetato dell' alcool piruvico; esso bolle verso 175° ed ha ad 11° il p. sp. di 1,053; col percloruro di fosforo pare che si trasformi in $CH_3.CCl_2.CH_2.C_2H_3O_2$: l'autore non è riuscito a trasformarlo nell'alcool corrispondente.

260. **C. Graebe** — *Difesa*, p. 968.

Il Gräbe a proposito della memoria di Ostermayer e Fittig sopra l'isomero dell'antracene, fa osservare che al congresso di Lipsia, Fittig aveva parlato di un idrocarburo $C_{16}H_{12}$, bollente a temperatura molto più alta dell' antracene e che dall' altra parte Glaser che fornì a Gräbe l' idrocarburo che egli studiò (V. Gazz. chim. t. II, p. 461) credeva che vi fosse acenaftene, fluorene e simili idrocarburi bollenti a temperatura più bassa dell'antracene.

261. **Arno Behr** — *Sul solfobenzofenone e sopra un prodotto di distillazione del benzoato baritico,* p. 970.

Sí ottiene il composto solfurato corrispondente al benzofenone facendo agire il solfidrato potassico in soluzione alcoolica sul cloruro del benzofenone. Dall' acido acetico cristallizza in sottili aghi aggruppati bianchi come la neve, e fusibili a 152-153°; osssidato si trasforma in benzofenone.

L'autore ha osservato la produzione dell'antracene nella distillazione del benzoato calcico, inoltre ha ottenuto l'idrocarburo di cui Kekulè e Franchimont indicarono la formazione, in quantità maggiore distillando il benzoato baritico; si fonde a 144-146° e sembra essere tetrafenilmetane.

262. **E. Mylius** — *Sopra i derivati del carbonato e del solfocarbonato isobutilici,* p. 972.

Etere isobutilclorocarbonio $C_4H_9O.CO.Cl$; si ottiene per l'azione del cloruro di carbonile sull' alcool butilico, bolle fra 130 e 140° e si scompone con l' acqua già alla temperatura ordinaria.

Isobutiluretana $C_4H_9O.CO.NH_2$. Humann che aveva ottenuto questo composto per l'azione del cloruro di cianogeno sull'alcool butilico, dice che bolle a 220°, l'autore lo ha ottenuto per l'azione dell'ammoniaca sul composto precedente, come una sostanza fusibile a 55° e bollente a 206-207°.

Fenilbutiluretana $C_4H_9O.CO.NH.C_6H_5$; si ottiene mischiando soluzioni eteree dell'etere clorocarbonico e di anilina; si fonde a 60° e bolle a 216° scomponendosi parzialmente.

Tolilbutiluretana. $C_4H_9O.CO.NH.C_7H_7$; si ottiene in modo analogo al composto precedente adoperando toluidina; bolle a 275-280° e non si solidifica ancora a — 10°

Butilxantonato potassico $C_4H_9O.CS.SK$. Si prepara aggiungendo solfuro carbonico ad una soluzione di idrato potassico nell' alcool butilico bollente; analogamente si ottiene il sale sodico.

Butilxantonato etilico $C_4H_9O.CS.SC_2H_5$; si ottiene per l' azione del joduro di etile a 100° sul sale potassico; è un liquido bollente a 227-228°, del p. sp. di 1,003 a 17°.

Butilxantonato butilico $C_4H_9.O.CS.S.C_4H_9$; bolle a 247-250° ed ha 12° il p. sp. di 1,009.

Butilxantonato amilico $C_4H_9O.CS\,SC_5H_{11}$; si ottiene come gli eteri precedenti, scaldando però a 140°; bolle a 270°.

Butildiossisolfocarbonato $\left.\begin{matrix}C_4H_9O.CS\\C_4H_9O.CS\end{matrix}\right\}S_2$; si forma facendo agire il cloro sopra una soluzione acquosa di butilxantonato potassico; è un liquido oleoso, che non si solidifica a—10° e che non può distillarsi. Coll'ammoniaca si scompone in butilxantanato ed in *emisolfobutiluretana* $C_4H_9O.CS.NH_2$, la quale cristallizza dall'alcool o l'etere in grosse tavole rombiche biancogiallastre, fusibili a 36°, e si scompone per la distillazione in acido cianico e butilmercaptane.

Digitized by Google

Emisolfofenilbutiluretana $C_4H_9O.CS.NH.C_6H_5$; si produce come il composto precececedente impiegando anilina invece di ammoniaca; cristallizza dall'etere e si fonde a 75°.

263. **E. Mylius** — *Studj sul solfidrato butilico*, p. 978.

Humann aveva detto che ossidando il butilmercaptan con acido nitrico si formava un olio, mentre avrebbe dovuto prodursi l'acido solfobutilico; l'autore ha ripetuto questa esperienza ed ha trovato che realmente si forma un poco di una sostanza oleosa, ma che il prodotto principale è l'*acido isobutilsolforico* $C_4H_9.SO_2.OH$, il quale ottenuto scomponendo con H_2S il suo sale piombico, e svaporando a b. m. la soluzione si presenta come uno sciroppo che nel vuoto in presenza dell'acido solforico si rapprende in una poltiglia cristallina: il suo *sale argentico* è solubile facilmente nell'acqua e nell'alcool e resiste alla luce; il *sale baritico* è solubilissimo nell'acqua; il sale piombico non potè ottenersi allo stato puro.

264. **A. Oppeheim** — *Azione del fosforo sulle soluzioni metalliche alcaline*, p. 979.

265. **C. Glaser** — *Risposta*, p. 982.

È una risposta, simile a quella di Gräbe, alle osservazioni di Ostermayer e Fittig.

266. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 24 novembre 1872*, p. 983.

267. *Patenti per la Francia*, p. 986.

268. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra dal 30 novembre*, p. 990.

Maskelyne e Fight: *Ricerche di chimica minerale.*

E. C. Stanford: *Sul comportamento del carbone vegetale coi corpi azotati e sul serpentino di Jona.*

Wright e Roberts: *Sul calorico specifico dell'idrogeno occluso nel palladio.* Col metallo quasi saturo d'idrogeno il calorico sp. fra 0 e 100° e circa 4; se il metallo è meno saturo allora varia fra 8 e 9. Da ciò si può dedurre che l'idrogeno nel primo caso era solido, nel secondo semplicemente liquido.

Wright: *Sopra alcuni risultati negativi.*

269. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 996.

270. **C. Rammelsberg** — *Sul peso atomico dell'uranio*, p. 1003.

Come è noto Mendelejeff ha cercato di disporre le proprietà degli elementi in una funzione periodica del peso atomico loro, e fu condotto da queste considerazioni a variare i pesi atomici di alcuni elementi, come p. e. l'uranio, il cerio, il lantalo ed il didimio.

Per l'uranio, Mendelejeff ha creduto che il peso atomico 120 bisognava raddoppiarsi e portarsi quindi a 240. L'autore in questa nota mostra che le formole dei composti di uranio dedotte, ammettendo il peso atomico proposto da Mendelejeff, spiegano meglio le analogie fra essi e i composti del tungsteno, del molibdeno e del cromo.

271. **C. Rammelsberg** — *Osservazioni sull'acido silicico*, p. 1006.

L'autore ha trovato che lo stesso acido silicico che leggermente e per poco tempo scaldato si scioglie completamente nei carbonati, se si scalda a temperatura più elevata e per un tempo più lungo perde questa proprietà parzialmente e anche quasi completamente; e poichè un tale acido calcinato ha il peso specifico di 2,3 così è probabile che si sia trasformato nello stato cristallino della tridimite e ne segue che questa trasformazione non richiede l'alta temperatura dei forni a porcellana.

A questo proposito l'autore accenna che anche altri corpi amorfi per lo scaldamento si trasformarono nello stato cristallino, come la glucina, e gli acidi titanico zingonico, niobico e tautalico.

Da queste osservazioni segue che il saggio della purezza dell'acido silicico, come pure la sua separazione dai silicati non decomposti nell'analisi delle pietre, non deve mai farsi dopo la calcinazione.

L'autore ha fatto pure delle determinazioni di acqua contenuta nell'acido silicico separato cogli acidi dai silicati alcalini e dalla wollastonite, ed ha trovato per l'acido

Digitized by Google

seccato sopra l'acido solforico nel primo caso dal 4,5 a 7 peso, e nel secondo dal 4 al 5,7 peso di acqua. Si ha quindi da fare con un idrato $nSiO_2+aq$, nel quale n varia fra 4 e 8.

272. **E. Mulder** — *Sopra i cloroderivati dell'acetone*, p. 1007.

Per l'azione del cloro sull'acetone, si produce monocloro o bicloroacetone, secondo la maggiore o minor durata dell'azione del cloro e deve attribuirsi alla insufficienza di questo se Kriwaksin e C. Bischoff dicono di non aver riuscito a preparare il bicloroacetone.

Dicloroacetone. Si fa passare di cloro in eccesso alla temperatura ordinaria nell'acetone sino a che la massa ne mostri il colore giallo; si lava con acqua e si distilla sopra un miscuglio di carbonato e cloruro di calcio; dopo una serie di distillazione frazionate si ottiene un liquido bollente a circa 120° che ha la composizione del dicloroacetone. Trattato con KHS dà un corpo poco stabile della composizione C_3H_4SO, la cui soluzione alcoolica dà coll'acetato piombo un precipitato rosso $C_3H_6PbSO_3$, il quale è scomposto per lo scaldamento coll'acqua dando solfuro piombico ed altri prodotti poco definiti. — Il dicloroacetone si ottiene pure elettroliticamente col metodo di Riche, e sembra avere la costituzione $CHCl_2.CO.CH_3$.

Monocloroacetone. Si ottiene per l'azione limitata del cloro sull'acetone, lavato con acqua e distillato sopra un miscuglio di carbonato e cloruro calcico, bolle a 119° circa: si ottiene pure per l'azione dell'acido ipocloroso sull'acetone; esso è colorato in rosso carminio della potassa in eccesso.

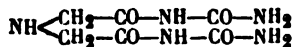
Dicloroacetone e cianuro potassico. Il dicloroacetone messo in contatto con una soluzione concentrata di cianuro potassico diventa solido; il prodotto lavato con acqua e cristallizzato dall'etere si presenta in aghi che danno cianuro potassico pel trattamento col carbonato potassico: con HCl forma cloruro ammonico ed una sostanza clorurata solida a bassa temperatura che non contiene azoto.

273. **E. Mulder** — *Sull'acido diuramide-diglicolamidico*, p. 1011.

Facendo agire sulla bromoacetilurea ottenuta col metodo di Baeyer, per l'azione del bromuro di bromoacetile sull'urea, dell'ammoniaca alcoolica, lavando con alcool il prodotto insolubile che si ottiene, e sciogliendolo nell'acido cloridrico, filtrando dalla parte insolubile, precipitando il filtrato col NH_3, ridisciogliendo il precipitato in HCl, e aggiungendo alla soluzione del $PtCl_4$, si ottiene un cloroplatinato della composizione:

$$2[(NH_2.CO.NH.CO.CH_2)_2NH.HCl]PtCl_4$$

Per l'azione dell'ammoniaca alcoolica sulla bromoacetilurea $CH_2BrCO.NH.CONH_2$ si è quindi formato il composto:

$$NH\begin{cases}CH_2-CO-NH-CO-NH_2\\CH_2-CO-NH-CO-NH_2\end{cases}$$

cioè acido diuramidodiglicolamidico: esso può mettersi in libertà dal suo cloroplatinato per l'azione del cloruro ammonico, ed è scolorito, cristallino, insolubile nell'alcool, solubile nell'acqua calda.

247. **J. Thomsen** — *Sulla formazione degli acidi dello zolfo*, p. 1014.

1) L'autore dopo avere esaminato l'affinità dell'idrogeno coi metalloidi (V. questa Gazz. t. II, p. 452) passò a studiare quella d'ossigeno, e comunica ora la parte sperimentale sui composti di questo elemento collo zolfo, e particolarmente sopra gli acidi *solforico, solforoso, iposolforoso, ditionico e tetrationico;* egli non ha esaminato direttamente gli *acidi tri* e *pentationico* ma dai risultati ottenuti per gli altri acidi possono dedursi le relazioni di affinità anche di questi due; per l'*acido idrosolforoso* di Schutzenberger è finora poco studiato e si presta poco alle ricerche calorimetriche. Gli acidi cennati sono stati esaminati tutti in *soluzione acquosa*.

2) Le determinazioni quantitative hanno dato all'autore i seguenti risultati:

Digitized by Google

assorbimento dell'acido solforoso nell'acqua	$(SO_2,Aq)=$ 7698 cal.
ossidazione dell'acido solforoso sciolto nell'acqua per mezzo del cloro gassoso	$(SO_2Aq,Cl_2)=$ 73907.
ossidazione dell' iposolfito sodico per mezzo dell'acido ipocloroso	$(Na_2S_2O_3Aq,4ClOHAq)=$251624
azione del jodio sopra una soluzione d' iposolfito sodico	$(2Na_2S_2O_3Aq,J_2)=$ 7954
scomposizione dell'iposolfito sodico per mezzo dell'acido cloridrico in soluzione acquosa	$(Na_2S_2O_3Aq,2HClAq)=-$ 2176
scomposizione del ditionato potassico per via secca	$(K_2SO_4,SO_2)=$ 0
colore latente del solfato potassico	$(K_2SO_4,Aq)=-$ 6384
colore latente del ditionato potassico	$(K_2S_2O_6,Aq)=-$ 12986

Per poter calcolare con questi numeri le cennate affinità dei composti dello zolfo è necessaria la conoscenza delle seguenti altre determinazioni, precedentemente fatte dall'autore e pubblicate negli Annali di Pogg:

$$(H_2,O) = 68357 \text{ cal.}$$
$$(J,H,Aq) = 13171$$
$$(Cl,H,Aq) = 39315$$
$$(Cl,O,H,Aq) = 28322$$
$$(\bar{Na}Aq,SO_2Aq) = 14754$$
$$(2\bar{Na}Aq,SO_2Aq) = 28970$$
$$(2\bar{Na}Aq,S_2O_5Aq) = 27070$$
$$2(\bar{Na}Aq,HClAq) = 27480$$
$$2(\bar{Na}Aq,HJAq) = 27350$$
$$(\bar{Na}SO_3Aq,2HClAq) = -978$$

Per il *calore di combustione dello zolfo* l'autore prende il numero $(S,O_2) = 71072$ calorie, determinato da Favre e Silbermann, però non col calorimetro a mercurio; inoltre come sarà mostrato in seguito anche una inesattezza in questo valore ha poco influenza nei risultati.

3) Il calcolo delle affinità cennate per mezzo dei valori di sopra si fa nel modo seguente. Poichè nella reazione del cloro sull'acido solforoso in soluzione acquosa si forma acido solforico ed acido cloridrico, si ha:

$$(SO_2Aq,Cl_2)=(SO_2Aq,O)-(H_2,O)+(Cl_2H_2,Aq)$$

onde

$$(SO_2Aq,O)=63634 \text{ cal.}$$
$$(SO_2O,Aq)=71332$$

ne risulta per le affinità dell'*acido solforico e l'acido solforoso* i seguenti valori:

$$(S,O_2,Aq)=(S,O_2)+(SO_2,Aq) = 78770 \text{ cal.}$$
$$(S,O_3,Aq)=(S,O_2)+(SO_2,O,Aq)=142404.$$

4) Per la scomposizione del ditionato potassico in solfato ed SO_2 per via secca il fenomeno termico è nullo, si ha quindi:

$$(K_2SO_4,SO_2)=0 \text{ e } (K_2,O_2,SO_2)=(K_2,O_2,2SO_2)$$

Digitized by Google

da cui si calcola l'affinità di $(2SO_2,O,Aq)$ nel modo seguente:

$$(K_2,O_2,SO_2)+(K_2SO_4,Aq,)=(K_2O,Aq)+(SO_2,O,Aq)+(2\bar{K}Aq,SO_3Aq)$$
$$(K_2,O_2,2SO_2)+(K_2S_2O_6,Aq)=(K_2,O,Aq)+(2SO_2,O,Aq)+(2\bar{K}Aq,S_2O_5Aq)$$

Nella sottrazione di queste due eguaglianze, essendo eguali i primi ed i terzi termini, ed essendo tutti i valori eccetto $(2SO_2,O,Aq)$ determinati, se ne può dedurne quest'ultimo. Risulta quindi per l'*acido ditionico*

$$(2SO_2,Aq)= 68950 \text{ cal.}$$
$$(S_2,O_5,Aq)=211094$$

in cui la seconda grandezza si forma dalla prima per addizione di $2(SO_2)$.

5) Nell'azione dell'acido ipocloroso sull'iposolfito sodico si formano 2 mol. di H_2SO_4 e 4 di HCl.

$$(Na_2S_2O_3Aq,4ClOHAq)=\begin{cases}(S_2O_2Aq,O_4)\\ 2(\bar{N}aAq,SO_3Aq,2HClAq)-(2\bar{N}aAq,S_2O_2Aq)\\ 4(Cl,H,Aq)-4(Cl,O,H,Aq)\end{cases}$$

Nella reazione di 1 mol. d'idrato sodio, 1 di H_2SO_4 e 2 di HCl, secondo i numeri citati si ha 14754-978=13776 calorie: non potendosi determinare direttamente il calore di neutralizzazione dell'acido iposolforoso, l'autore ha trattato con HCl il suo sale sodico ed ha osservato un assorbimento di 2176 calorie, onde si deduce che il calore di neutralizzazione dell'acido iposolforoso è di questo numero maggiore di quello di HCl e perciò circa di 29656 calorie, e poichè questo numero è prossimo a quello 28970 che esprime il calorico di neutralizzazione dell'acido solforoso l'autore lo prende eguale a questo ultimo. Introducendo questi numeri nella equazione risulta per l'ossidazione dell'acido iposolforoso in solforico $(S_2O_2Aq,O_4)=209070$ cal. e poichè

$$2(S,O_3,Aq)=(S_2,O_2,Aq)+(S_2O_2Aq,O_4$$
$$(S_2,O_2,Aq)=(S,O_2,Aq)+(SO_2Aq,S)$$

si ha per l'acido iposolforico:

$$(S_2,O_2Aq)= 75738$$
$$(SO_2Aq,S)=-3032$$
$$(SO_2S,Aq)=+4666$$

6) Il jodio trasforma l'iposolfito sodico in JNa e tetrationato nel modo seguente:

$$(2Na_2S_2O_3Aq,J_2)=\begin{cases}(J_2,H_2,Aq)+(NaAq,HJAq)\\ (2S_2O_2Aq,O)-(O,H_2)\\ (2\bar{N}aAq,S_4O_5Aq)-2(2\bar{N}aAq,S_2,O_2Aq)\end{cases}$$

E prendendo il calorico di neutralizzazione dell'acido tetrationico eguale a quello del ditionico ossia 27070 calorie, ed essendo quello dell'iposolfito=28970 cal. si ha, introducendo gli altri valori notati nel principio di questa nota, per la formazione dell'acido tetrationico per la diretta ossidazione dell'iposolforoso:

$$(2S_2O_2Aq,O)=53489 \text{ c.}$$

Calcolando poi dalle seguenti equazioni:

$$(S_4,O_5,Aq)=2(S_2O_2,Aq)+(2S_2O_2Aq,O)$$
$$(S_4,O_5,Aq)=2(S,O_2)+2(SO_2,O,S_2,Aq)$$

si ha:

$$(S_4,O_5,Aq)=204965 \text{ cal.}$$
$$(2SO_2,O,S_2,Aq)= 62821$$

Digitized by Google

7) Comparando ora la formazione dell'acido solforoso con quella dell'iposolforoso:

$$(SO_2,Aq)-(SO_2,S,Aq)=7698-4666=3032.$$

Una simile comparazione dell'acido ditionico col tetrationico dà:

$$(2SO_2,O,Aq)-(2SO_2,O,S_2Aq,)=68950-62821=6129.$$

La differenza fra l'acido solforoso e l'iposolforoso è di un atomo di S, mentre quella fa il ditionico e il tetrationico è di 2 at.; e poichè l'ultima differenza è

$$6129=2.3064, \text{ mentre la prima è } 3032,$$

si può tirarne la conseguenza chè l'*introduzione dello zolfo in questi acidi, per ciascun atomo di zolfo che entra diminuisce il calorico di formazione per* 3032 *sino a* 3064 *calorie.*

Per questa ragione si comprende perchè l'autore non ha creduto di fare delle apposite determinazioni per i facilmente alterabili acidi tri e pentationico, potendosi con completa sicurezza dedursi che il calorico di formazione dell'acido tritionico è minore di 3064 calorie di quello del ditionico, e quello del pentationico minore della medesima quantità di quello del tetratianico.

8) Nelle seguenti tabelle sono riuniti i valori che si ottengono per i calorici di formazione dei sette acidi dallo zolfo. La tavola I comprende lo svolgimento di calore per la formazione degli acidi dallo zolfo, l'acqua e l'ossigeno; quella II i valori che si ottengono derivando gli altri acidi dal solforoso.

TAVOLA I		TAVOLA II	
(S,O_2,Aq)	78770 cal.	(SO_2,Aq)	7698 cal.
(S_2,O_2,Aq)	75738	(SO_2,S,Aq)	4666
(S,O_3,Aq)	142404	(SO_2,O,Aq)	71332
(S_2,O_5,Aq)	211094	$(2SO_2,O,Aq)$	68950
(S_3,O_5,Aq)	208030	$(2SO_2,S,O,Aq)$	65886
(S_4,O_5,Aq)	204965	$(2SO_2,S_2,O,Aq)$	62821
(S_5,O_5,Aq)	201901	$(2SO_2,S_3,O,Aq)$	59757

Avuto riguardo nel calcolo del calore di formazione di questi acidi anche allo svolgimento di calore nella formazione dell'acqua contenuta negli idrati, ne risultano i valori contenuti nella tavola III.

TAVOLA III.		
Acido solforoso	(SO_2,O,H_2,Aq)	76055 cal.
» iposolforoso	(SO_2,S,O,H_2,Aq)	73023
» solforico	(SO_2,O_2,H_2,Aq)	139689
» ditionico	$(2SO_2,O_2,H_2,Aq)$	137307
» tritionico	$(2SO_2,S,O_2,H_2,Aq)$	134243
» tetrationico	$(2SO_2,S_2,O_2,H_2,Aq)$	131178
» pentationico	$(2SO_2,S_3,O_2,H_2,Aq)$	128114

Digitized by Google

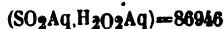
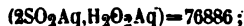
Volendo infine considerare gli acidi come formati dall'acido solforoso e l'idrossile, ed essendo secondo le ricerche dell'autore il calore di formazione dell'idrossile:

$$(H_2,O_2,Aq)=45045 \text{ calorie},$$

quando si ha agire una soluzione acquosa dell'idrossile sopra un'altra pure acquosa di acido solforico, si ha nella formazione dell'acido lo sviluppo di calore:

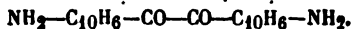
$$(SO_2Aq,H_2O_2Aq)=86946$$

e nella formazione dell'acido ditionico:

$$(2SO_2Aq,H_2O_2Aq)=76886;$$

negli altri acidi tionici la reazione è più piccola della quantità (n—2)3064 calorie, in cui n rappresenta l'intero numero di atomi di solfo contenuti nell'acido tionico.

275. P. v. Rakowski — *Sulla riduzione dell'acido mononitronaftoico*, p. 1020.

L'autore ha trasformato l'acido β naftoico per la ebollizione con acido nitrico del p. sp. di 1,2, nel corrispondente mononitroderivato già ottenuto da Küchenmeister (*Berichte* 1870, p. 739); quest'acido sottoposto all'azione riducente dello stagno e l'acido cloridrico, o del ferro e l'acido acetico nella speranza di trasformarlo nel corrispondente composto amidato, ha invece fornito una sostanza della formola empirica $C_{11}H_8NO$, che l'autore raddoppia scrivendola $C_{22}H_{16}N_2O_2$. Questa nuova sostanza non si combina nè cogli acidi, nè colle basi; è quasi insolubile nell'acqua fredda, si scioglie nell'acqua calda, nell'alcool e nell'etere; dall'acqua cristallizza in aghi microscopici e dall'alcool in prismi; si fonde a 174°. L'autore ne rappresenta la costituzione colla formola:

$$NH_2—C_{10}H_6—CO—CO—C_{10}H_6—NH_2.$$

L'acido nitronaftoico non si trasforma nell'amidoacido nemmeno per l'azione di una corrente di H_2S sulla sua soluzione calda nell'ammoniaca alcoolica; in questo caso si forma un acido della composizione dell'azonoftoico:

$$CO_2H.C_{10}H_6—N=N—C_{10}H_6.COOH.$$

276. O. Hesse — *Osservazioni sull'idrochinone e le sostanze affini*, p. 1022.

277. H. Abeliansz — *Azione del potassio sulla benzina e del bromuro d' etile sulla potassio-naftalina*, p. 1027.

Scaldando benzina assoluta con un eccesso di potassio in tubi chiusi a 240-250° si ottiene una massa nera simile al composto potassico della naftalina, che in strati sottili ha un colare bleu; nei tubi non si trova pressione e perciò deve considerarsi come un prodotto di addizione; è una sostanza molto esplosiva, e si scompone facilmente coll'acqua; per la lenta scomposizione all'aria o con l'acqua sotto uno strato di benzina fornisce difenile.

Per l'azione del bromuro di etile sul composto potassico della naftalina descritto da Berthelot si forma un idrocarburo giallo della composizione $C_{20}H_{12}$; insieme a questo idrocarburo, che può considerarsi come dinaftile, si forma pure bromuro di potassio ed idruro di etile.

278. P. Alexejeff — *Sulla storia degli azocomposti*, p. 1028.

Alcuni composti dell'azobenzina recentemente descritti da Heumann (V. p. 51) erano già conosciuti da lungo tempo; la dicloroazobenzina e la dicloroazossibenzina erano stati ottenute nel laboratorio dell'autore da Swertschewsky sin dal 1866 (Zeit-

Digitized by Google

schrift, 1866, p. 269), e la dicloroidroazobenzina era stata ottenuta dall'autore stesso nel 1862 (*Zeitschrift* IV, p. 497). Tutti questi derivati erano poi stati più esattamente descritti dal medesimo Alexejeff nella sua monografia degli azocomposti, scritta in lingua russa, e stampata a Kiew nel 1867.

I bromocomposti analoghi furono poi ottenuti da Werigo (*Berichte* III, 867) ed estesamente descritti nella monografia: Sulla reazione della diretta addizione nel gruppo dell'azobenzina. Odessa 1871.

Petrieff ha inoltre esaminato i corrispondenti derivati dell'azotoluene.

279. **V. Meyer e A. Rilliet** — *Sopra i nitrocomposti della serie grassa. Terza memoria*, p. 1029.

Il composto sodio del nitrometane che l'autore aveva ottenuto insieme a Stüber (V. Gazz. chim. t. II, p. 411) precipitando il nitrometane con una soluzione alcoolica di soda, non corrisponde alla composizione $CH_2{}^{Na}_{NO_2}$, ma è invece una combinazione alcoolica $CH_2{}^{Na}_{NO_2} + C_2H_6O$: gli autori aggiungono inoltre che questo composto sodico si conserva bene in vasi chiusi, ma si decompone facilmente all'aria; e anche la sua soluzione acquosa si altera prontamente. Riguardo ad altri composti metallici quello ottenuto precipitando il composto sodico con una soluzione di sublimato, allo stato secco è estremamente esplosivo.

Gli autori nella speranza di ottenere il nitroacetone $CH_3.CO.CH_2NO_2$ hanno fatto agire il cloruro di acetile sul composto sodico del nitrometane sospeso nell'etere; aggiungendo poscia acqua si separa una sostanza fioccosa insolubile nell'acqua, l'alcool, l'etere e l'acido acetico, la quale brucia senza lasciar residuo se scaldata sopra una foglia di platino, contiene azoto e sembra un prodotto di condensazione.

Gli autori hanno pure tentato invano di preparare l'acido nitroacetico per l'azione dell'etere cloroossicarbonico sul composto sodico; si forma una sostanza oleosa che si scompone pel riscaldamento.

Bromonitroetane. Aggiungendo a del nitroetane, mischiato con la equivalente quantità di potassa in soluzione acquosa, del bromo goccia a goccia, ha luogo una reazione energica e si separa un olio pesante, che sottoposto ad una serie di distillazioni frazionate fornisce un prodotto bollente a 156-157°, che ha la composizione del bromonitroetane $C_2H_4{}^{Br}_{NO}$; agitando questo composto con una soluzione acquosa concentrata di potassa vi si scioglie con elevazione di temperatura, e poscia pel raffreddamento si ottiene una massa cristallina gialla; il composto giallo poco solubile nell'acqua fredda che così si ottiene è un sale potassico molto simile al picrato ed è probabilmente $C_2H_4\left\{{NO_2 \atop OK}\right.$.

Nitropropane normale. Il joduro di propile normale reagisce energicamente sul nitrito argentico secco, producendo il corrispondente nitroderivato $CH_3.CH_2.CH_2NO_2$; è questo un olio poco più pesante dell'acqua, bollente a 122-127°; nel suo comportamento è molto simile al nitroetane; con la soda alcoolica forma una massa bianca, mentre che con la potassa si scioglie con elevazione di temperatura senza però formare alcun precipitato: il composto sodico lavato con alcool ed asciugato nel vuoto sopra l'acido solforico ha la composizione $C_3H_6{}^{Na}_{NO}$; la sua soluzione acquosa dà precipitati caratteristici coi sali metallici.

280. **V. Meyer e C. Chojnacki** — *Sopra i nitrocomposti della serie grassa, quarta memoria*, p. 1034.

Pseudonitropropane. Già sino dal 1869 Silva aveva fatto reagire il joduro d'isopropile sul nitrato argentico ed aveva ottenuto il nitrito corrispondente come un olio leggiero bollente a 45°; però non si accorse che contemporaneamente si formava un

Digitized by Google

altro composto bollente a più alta temperatura. Gli autori hanno ripetuto questa esperienza ed hanno infatti ottenuto il pseudonitropropane, il quale come in tutti gli altri casi era accompagnato da prodotti bollenti a più bassa temperatura e costituiti dal joduro alcoolico inalterato mischiato ad un poco del vero nitrito corrispondente. Il pseudonitropropane è un liquido bollente a 112-117°; colla soda alcoolica fornisce un composto $C_3H_6{}^{Na}_{NO_2}$, la cui soluzione acquosa dà coi diversi sali metallici precipitati caratteristici.

Gli autori hanno pure fatto agire sul nitrito di argento il joduro di etilene ed hanno ottenuto un olio che esamineranno meglio in seguito; anche il joduro d'allile reagisce energicamente sul nitrito argentico.

Nella seguenta tavola sono riuniti le reazioni dei composti sodici dei diversi nitrocomposti ottenuti dal Meyer, ed eccezione di quello della serie amilica il quale non dà precipitazione con la soluzione alcoolica di soda.

	CLORURO MERCURICO	NITRATO MERCURIOSO	CLORURO FERRICO	CLORURO BARITICO	SOLFATO RAMICO	ACETATO PIOMBICO	NITRATO ARGENTICO
Sodionitrometane	Precipitato giallo chiaro (esplosivo)	Precipitato nero fioccoso	Precipitato rosso bruno oscuro	Nessun precipitato	Precipitato verde foglia	Precipitato biauco	Precipitato bianco che annerisce istantaneamente
Sodionitroetane	Precipitato bianco cristallino	Precipitato grigio	Soluzione rosso sangue	Nessun precipitato	Soluzione verde oscuro	Nessun precipitato	Precipitato bianco che annerisce rapidamente
Sodionitropropane (normale)	Precipitato bianco cristallino	Precipitato nero fioccoso	Soluzio- rosso sangue	Nessun precipitato	Soluzione verde oscurò	Precipitato bianco	Precipitato bianco che annerisce
Sodionitropropane (pseudo)	Precipitato bianco cristallino	Precipitato nero fioccoso	Soluzione rosso sangue	Nessun precipitato	Soluzione verde oscuro	Nessun precipipitato	Precipitato giallo chiaro che annerisce rapidamente

281. P. Griess — *Sugli amido-acidi aromotici con radicali alcoolici*, p. 1038.

Amidacidi aromatici contenenti radicali alcoolici nell'amide non ne erano conosciuti; l'autore ha trovato che essi si producono facilmente per l'azione degli joduri alcoolici sulla soluzione alcoolica dei sali potassici di quelli acidi, facendo bollire per un pajo di ore.

Azione del joduro etilico sull'amido-benzoato potassico. Qualunque sia la proporzione in cui si fanno reagire questi due corpi si forma sempre un miscuglio di acido etil e dietilamidobenzoico; questi due acidi si separano trasformandoli in cloridrati

Digitized by Google

e facendoli cristallizzare dall'acido cloridrico diluito bollente; il primo si separa completamente pel raffreddamento, l'altro resta in soluzione.

L' *acido etilamidobenzoico* $C_7H_5\left(\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} N)O_2$ cristallizza in prismi bianchi o un poco colorati in grigio; e pochissimo solubile nell'acqua bollente e solubilissimo nell'alcool e l'etere; si fonde a 112° ed è volatile quasi senza scomposizione: la sua soluzione ha reazione acida, però esso è capace di combinarsi tanto colle basi come cogli acidi. Il suo *cloridrato* cristallizza in piccoli foglie o in aghi; è molto solubile nell'acqua bollente e quasi insolubile nell'acido cloridrico freddo; col cloruro platinico forma un sale doppio. L'*etilamidobenzoato baritico* cristallizza in fogliuzze contenenti $2H_2O$.

Azione dell'acido nitroso sull'acido etilamidobenzoico. Si forma per la reazione seguente un acido $C_9H_{10}N_2O_3$ che l'autore chiama *nitroosoetilamidobenzoico*:

$$C_9H_{11}NO_2+NHO_2=C_9H_{10}N_2O_3+H_2O$$

Questo nuovo acido è pochissimo solubile nell'acqua bollente e cristallizza in lunghe foglie giallastre; nell'alcool e nell'etere è molto solubile; non si combina cogli acidi, ma bensì colle basi; l'autore ha esaminato il sale argentico.

L' *cido dietilamidobenzoico* $C_7H_5\left(\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} N)O_2$ cristallizza in prismi bianchi, fusibili a 90° e volatili senza scomposizione; il suo *cloridrato* cristallizza in tavole quadrate splendenti contenenti H_2O; il *sale baritico* cristallizza in foglie sottili con $10H_2O$.

Azione del joduro di allile sull'amidobenzoato potassico. Si forma quasi esclusivamente acido *diallilamidobenzoico* $C_7H_5\left(\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\} N)O_2$; è pochissimo solubile nell'acqua bollente, si fonde a 90°, e pare che si scomponga per la distillazione; il suo *cloridrato* forma grossi prismi bianchi contenenti H_2O, e forma col cloruro platinico un sale doppio ben cristallizzato; colle basi produce composti poco definiti.

Azione del joduro di metile sull'amidoanisato potassico. Si forma per una reazione analoga alle precedenti *acido metilamidoanisico* $C_8H_7\left(\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} N)O_2$, isomero alla tirosina; forma aghi bianchi sottili un poco solubili nell'acqua calda; si fonde sopra 200° e sembra volatile senza scomposizione; il suo *cloridrato* cristallizza con H_2O; il *sale argentico* forma un precipitato bianco cristallino.

282. **A. Arzruni** — *Sull'isomorfismo dei solfati anidri delle terre alcaline*, p. 1043.

283. **R. Wagner e B. Tollens** — *Sopra il cianocarbonato allilico*, p. 1045.

Tollens aveva mostrato (V. Gazz. chim. t. II, p. 420) che l'alcool allilico ha la facoltà di formare col cianogeno un composto bollente a 150-151°: questo cianuro reagisce energicamente con l'acido cloridrico fumante, separandosi un corpo bianco cristallino; il liquido oleoso separato da quest'ultimo, lavato con acqua e distillato dà un poco di C_3H_5Cl e passa per la maggior parte fra 133 e 136°; rettificando questa porzione si ottiene una sostanza che bolle a 135° e che il *cianocarbonato allilico* $CN.CO.OC_3H_5$.

Il deposito cristallino sopra cennato, sciolto nell' acqua, è del cloruro ammonico con un poco di ossamide.

La formazione dei composti precedenti può spiegarsi colle seguenti equazioni:

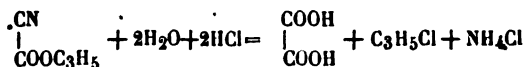
$$C_3H_5(CN)_2OH+H_2O+HCl=C_3H_5Cl+(CONH_2)_2$$

$$C_3H_5(CN)_2OH+H_2O+HCl=CN.COOC_3H_5+NH_4Cl$$

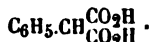
Le reazioni precedenti si avverano facendo gocciolare l' acido cloridrico fumante

Digitized by Google

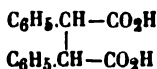
sul cianuro dell'alcool allilico raffreddato; con l'acido cloridrico caldo, la reazione è più innoltrata, l'etere cianocarbonico si scompone completamente e si formano solamente cloruro ammonico, acido ossalico, ossamide e cloruro allilico:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ COOC_3H_5 \end{matrix} + 2H_2O + 2HCl = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + C_3H_5Cl + NH_4Cl$$

284. A. P. N. Franchimont — *Sull'acido dibenzilcarbonico*, p. 1048.

L'autore allo scopo di preparare un acido aromatico della costituzione:

$$C_6H_5.CH\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}.$$

ha fatto reagire il cianuro di potassio sul cloruro $C_6H_5.CHCl_2$, derivato dall'aldeide benzoica, allo scopo di avere un bicianuro, il quale per l'azione della potassa o di HCl avrebbe dovuto dare l'acido cercato; non avendo ottenuto però che acido benzoico, prese per punto di partenza l'acido fenilacetico; questo trattato col bromo a caldo, secondo Radzszewscki, fornì il prodotto bromurato, il quale fu trasformato nel corrispondente etere; quest'ultimo venne poi scaldato con CyK ed alcool in tubi chiusi a 100°, e il prodotto della reazione si fece bollire con potassa; la soluzione svaporata a secco e ridisciolta fu poi trattata con HCl.

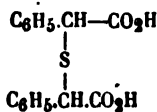
L'acido separato cristallizzato dall'acqua calda o meglio dall'acido cloridrico in cui è più solubile si ottiene in bei prismi ed ha la composizione $C_8H_7O_2$, però l'autore ne raddoppia la formola, ammettendo che esso sia prodotto dalla riunione di due gruppi di acido fenilbromoacetico perdendo il bromo, e che sia perciò:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH-CO_2H \\ | \\ C_6H_5.CH-CO_2H \end{matrix}$$

La natura bibasica del nuovo acido fu principalmente dedotta dalla esistenza di un etere acido; inoltre il suo sale calcico distillato con un eccesso di calce fornisce del *dibenzile* (p. di fus. 51°) e dello *stilbene* (p. di fus. 118°).

L'autore chiama il nuovo acido *dibenzildicarbonico*: esso cristallizza dall'acido cloridrico diluito con una molecola d'acqua, dalla benzina in cristallini splendenti che diventano rapidamente opachi; nel primo caso si fonde 182° poi ritorna solido per fondersi nuovamente a 220°; nel secondo caso si fonde prima a 169-170° e poscia a 220°; probabilmente cristallizza con benzina.

L'etere acido sopracennato si fonde a 140°.

L'autore infine avendo tentato di preparare lo stesso acido per l'azione del monosolfuro potassico sull'etere fenilbromopropionico, ha invece ottenuto una sostanza solforata ben cristallizzata, che è probabilmente:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH-CO_2H \\ | \\ S \\ | \\ C_6H_5.CH.CO_2H \end{matrix}$$

285. A. Oppenheim — *Un etere dell'acido piruvico*, p. 1051.

Può ottenersi il *piruvato metilico*, scaldando il piruvato argentico con CH_3J ed è un liquido che bolle fra 134 e 137° ed ha a 0° il p. sp. di 1,154: esso si scioglie nel

Digitized by Google

bisolfito sodico con elevazione di temperatura, ma non forma composto cristallino.

286. **G. A. Barbaglia** — *Sopra una modificazione polimera dell'aldeide isobutilica*, p. 1052.

Sottomettendo l' aldeide isobutilica ben raffreddata all' azione di una corrente di cloro, si separa dopo un quarto d'ora un corpo bianco cristallizzato, il quale separato dal liquido, e sciolto nell' acqua si ottiene in sottili aghi splendenti, fusibili a 59-60°: questo corpo ha la stessa composizione dell'aldeide isobutilica, ed una densità di vapore tripla.

287. **H. Schiff** — *Corrispondenza di Firenze del 14 dicembre 1872*, p. 1053.

Oltre alle cose pubblicate nella *Gazzetta chimica*, in questa corrispondenza è accennato che il sig. Guareschi ha trovato che i fenati alcalini col cloroformio forniscono subito dell'acido rosolico, e che tale reazione è così sensibile che permette di scoprire quantità minime di fenol. Inoltre il prof. Schiff ha riconfermato la composizione dell' acido pirogallosolforico, per mezzo dell' analisi di un sale potassico $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(OH)_3\\SO_3K\end{matrix}\right. + 2H_2O$, cristallizzato in in grossi ottaedri romboidali, e di quella di un sale tetrargentico $C_6H_2\left\{\begin{matrix}(OAg)_3\\SO_3Ag\end{matrix}\right.$ cristallizzato in piccoli gruppi. La floroglucina scaldata con l'acido disolforico dà anche essa un solfacido, il cui sale potassico cristallizza bene: questo solfacido scaldato con $PbClO_3$ dà un' anidride amorfa.

288. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 9 dicembre 1872*, p. 1056.

Rimandiamo al solito ai sommarj dei giornali francesi.

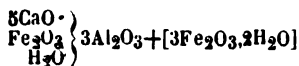
289. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 14 dicembre 1872*, p. 1060.

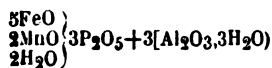
Rammelsberg: *Sugli iposolfiti* (V. Gazz. chim. t. II, p. 409).

Church: *Nuove analisi di alcuni fosfati ed arseniati minerali.*

Apatite. Questo minerale in cristalli puri, provenienti da Murcia (Spagna) conteneva circa 1 per 0/0 di più di fosfato tricalcico e circa il 2 per 0/0 di meno di fluoruro di quanto richiede la formola $Ca_5.3PO_4F$; il suo peso specifico era 3,25.

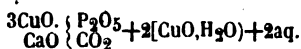
Arsenosiderite. Diverse analisi di questa sostanza trovata a Romanèch presso Macon conducono alla formola:

$$\left.\begin{matrix}5CaO\\Fe_2O_3\\H_2O\end{matrix}\right\}3Al_2O_3+[3Fe_2O_3,2H_2O]$$

Childrenite. Numerose analisi conducono per questo minerale alla formola:

$$\left.\begin{matrix}5FeO\\2MnO\\2H_2O\end{matrix}\right\}3P_2O_5+3[Al_2O_3,3H_2O)$$

Elite. Tre pezzi di questo minerale proveniente dalla Cornovaglia diedero numeri dai quali si calcola la formola:

$$3CuO.P_2O_5+2[CuO,H_2O)+aq.$$

Tirolite. Facendo astrazione dell'acqua igroscopica che questo minerale contiene si arriva alla formola:

$$\begin{matrix}3CuO.\\CaO\end{matrix}\left\{\begin{matrix}P_2O_5\\CO_2\end{matrix}\right.+2[CuO,H_2O)+2aq.$$

Wavellite (fosfato alluminico). L'esame di alcuni pezzi di questo minerale trovato

Digitized by Google

ad Easton-Grube nella contea irlandese di Cork conducono alla composizione:

$$2[Al_2O_3.P_2O_5]+Al_2O_3,\ 3H_2O+8aq.$$

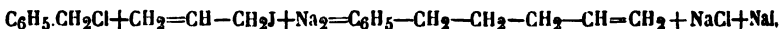
W r i g h t e R o b e r t s: *Sul calorico specifico dell' idrogeno occluso nel palladio.* Gli autori sono arrivati alla conseguenza, che il composto dell'idrogeno col metallo non è nè una lega, nè un miscuglio di idruro di palladio con un eccesso di palladio, ma ciascuna particolare carica di idrogeno sembra produrre un nuovo composto, che non si può rappresentare per mezzo di minimi multipli degli elementi combinatisi.

S t e n h o u s e: *Monojodoorcina e monojodoresorcina.* Il primo composto si ottiene agitando con ossido mercurico una soluzione eterea di orcina e di jodio; si distilla l'etere ed il residuo si cristallizza due o tre volte dalla benzina, quindi da una soluzione diluita di KJ e quindi dall'acqua; si fonde a 86°, è scolorita e si scompone per ulteriore scaldamento. La monojodoresorcina si ottiene in modo analogo.

290. *P a t e n t i p e r l a G r a n B r e t t a g n a e l' I r l a n d a,* p. 1063.

291. **B. Aronheim** — *Sulla sintesi del fenibutilene,* p. 1068.

Facendo agire il sodio sulla quantità calcolata di cloruro di benzile e di joduro di allile in presenza dell'etere e scaldando per 4 5 ore onde completare la reazione si ottiene, sottoponendo a distillazione frazionata il prodotto della reazione, un liquido bollente a 176-178° della composizipne $C_{10}H_{12}$; questo idrocarburo, la cui formazione si esprime colla seguente equazione:

$$C_6H_5.CH_2Cl+CH_2{=}CH-CH_2J+Na_2{=}C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-CH{=}CH_2+NaCl+NaJ,$$

ha a 15°,5 il p. sp. di 0,9015, si combina direttamente con due atomi di bromo, colla potassa alcoolica perde HBr, però l'autore non è ancora riuscito a derivarne l'idrocarburo $C_{10}H_{10}$ esente di bromo.

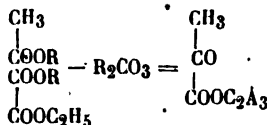
Ossidato con acido nitrico fornisce essenza di mandorle amare ed un miscuglio di acidi cristallizzati non ancora esaminati dall'autore.

292. **W. A. van Dorp** — *Sopra una nuova sintesi dell'antracene,* p. 1070.

Facendo passare dei benziltoluene, preparato col metodo di Zincke, per un tubo scaldato al rosso e contenente dei pezzi di pietra pomice, si svolge dell'idrogeno e si forma antracene, il quale fu riconosciuto dal punto di fusione, al suo composto coll'acido picrico e per la sua trasformazione in antrachinone ed in alizarina.

293. **R. E. Meyer** — *Comunicazione preliminare,* p. 1073.

L'autore ha tentato di ottenere gli acidi acetonici per la distillazione degli etilossalati con altri sali; p. es. distillando etilossalato con acetato avrebbe dovuto formarsi etere piruvino:

$$\begin{array}{l}CH_3\\|\\COOR\\COOR\\|\\COOC_2H_5\end{array} - R_2CO_3 = \begin{array}{l}CH_3\\|\\CO\\|\\COOC_2A_3\end{array}$$

Per reazioni simili l'etiossalato solo avrebbe dovuto fornire etere mesossalico, e un miscuglio di esso con benzoato avrebbe dovuto dare l' etere di un acido acetonico aromatico C_6H_5. CO. $COOC_2H_5$. L'esperienza non confermò però tale previsione l'etisossalato calcico solo fornì alla distillazione dell' etere ossalico, e mischiato al benzoato fornì etere benzoico.

L'autore spera di potere ottenere gli acidi acetoni per altre vie; p. es. dovrebbe formarsi l'etere C_6H_5. CO. $COOC_2H_5$ per l'azione del sodio sopra un miscuglio di e-

Digitized by Google

tere cloroossibenzoico e di cloruro di benzoile; e l'acido corrispondente trasformando il gruppo CH_3 del acetofenone $C_6H_5.CO.CH_3$, nel gruppo carbossile.

294. **E. Schulze** — *Sulla composizione sudiciume della lana,* p. 1075.

295. **E. Mulder** — *Esperienze di corso col termoanalizzatore*, p. 1078 (con figura).

296. **A. Ladenburg** — *Sopra l'azione dello zinco-etile sul silicato metilico*, p. 1081.

Mischiando silicato metilico (bollente a 120-123°) con zinco-etile ed aggiungendo del sodio mentre si scalda leggermente ha luogo una reazione piuttosto energica con svolgimento di gas: il prodotto distillato fornisce una sostanza bollente a 125-126° della composizione $SiC_2H_5(OCH_3)_3$, che l'autore chiama *ortosilicopropionato metilico*; a 0° ha il p. sp. di 0,9747; è insolubile nell'acqua, ma si mischia coll'alcool e l'etere; la sua formazione si esprime colla seguente equazione:

$$2Si(OCH_3)_4+Zn(C_2H_5)_2+Na_2=2SiC_2H_5(OCH_3)_3+Zn+2NaOCH_3$$

297. **C. Binz** — *Sulla influenza dell'alcool etilico sul calore animale,* p. 1082.

298. **C. W. Blomstrand** — *Sull'acido toluendisolforico,* p. 1084.

L'autore aveva già accennato la formazione dell' acido toluendisolforico (V. Gazz. chim. t. 1, 538); in seguito lo aveva fatto esaminare attentamente da P. Hakansson, però avendo nel frattempo Senhofer pubblicato una memoria sullo stesso argomento (V. Gazz. chim. t. II, p. 537) pubblica ora i risultati da lui ottenuti.

Senhofer ha preparato l'acido disolfotoluenico scaldando in tubi chiusi il toluene con acido solforico ed anidride solforica; l'autore ed Hakansson lo hanno invece sempre preparato per l'azione dell'acido solforico fumante sul monosolfacido o un suo sale. In questo caso, oltre ad un poco del monosolfacido rimasto inalterato, si trova nel prodotto della reazione, particolarmente se si era molto scaldato (180°) un altro disolfacido in piccola quantità diverso da quello accennato dall' autore nella notizia preliminare. Indicando quest'ultimo con α, con β l' altro che si forma contemporaneamente ad asso, e con γ quello ottenuto da Senhofer, si hanno per questi tre acidi le seguenti importanti differenze.

Digitized by Google

	ACIDO α	ACIDO β	ACIDO γ
Acido libero	Vischioso, sopporta una temperatura superiore a 100° senza scomposizione,		Vischioso, acccompato di cristalli, si scompone già al bagno maria
Sale potassico	Croste riunite al fondo del vase; cristalli con facce piegate a spola 1 mol. di H_2O, che perde appena prima di 160°, ma in ogni modo non ancora a 110°.	Cristalli microscopici riuniti a mammelloni.	Prismi corti ben formati; 1 mol. di H_2O; perdono acqua all' aria e diventano opachi
Sale ammonico	Bei prismi o tavole a sei facce trasparenti. 1 mol. H_2O.	Tavole piccole, sottili	Aghi cristallini facilmente solubili che sovente si presentane a croce
Sale di bario	Difficilmente cristallizzabile in piccoli prismi; a 17° p. 1 di acido si scioglie in p. 1,33 di acqua alla temperatura ordinaria da $1/2$ a 2 mol. di H_2O, a 100° 1 mol.	Croste cristalline; di cui 1 p. si scioglie a 15° in 11,66 p. di aqua: 1 mol. di H_2O	Poltiglia cristallina facilmente solubile, seccata all'aria contiene $3\ 1/2$ H_2O.
Sale di cadmio	Massa cristallina radiata o lunghi aghi sottili.		Massa gommosa facilmente solubile
Sale di argento	Cristalli scaldati di mediocre grossezza con facce curve. Il solo sale anidro. Alla luce è poco colorato.		Cristalli gialli che anneriscono subito alla luce, 2 mol. di H_2O; si ottengono difficilmente secchi.

Gli acidi α e β si distinguono inoltre perchè il cloruro di quello α cristallizza dall'etere in grossi prismi a 4 facce fusibili a 51-52°; quello del β e meno solubile nell'etere, si fonde a 94° ed ha forma cristallina che pare diversa. L'amide dell'acido α cristallizza in lunghi prismi fusibili a 186°, quella dell'acido β si fonde invece a 216°.

Fondendo il suo disolfacido con potassa Senhofer ottenne solamente *acido salicilico* e la così detta *isoorcina*.

L'acido α si comporta molto similmente; chiamando provvisoriamente α isoorcina quella ottenuta dall'acido α, e γ isoorcina quella di Seuhofer si hanno nel seguente quadro i caratteri di queste sostanze in confronto a quelli dell'orcina.

Digitized by Google

	ORCINA	γ ISOORCINA	α ISOORCINA
All'aria	Rossastra	nessun mutamento	nessun mutamento
Cloruro ferrico	Violetto nero intenso	verde bruno	violetto bleu fugacissimo
Nitrato argentico ed ammoniaca	Pel riscaldamento si riduce dell' argento	già a freddo	egualmente dopo breve tempo
Cloruro di calce	violetto oscuro, quindi bruno e giallo	rosso quindi giallo	giallo
Ammoniaca ed aria umida	rosso intenso, con acido acetico fiocchi rossi	brunastro, con l'acido acetico scolorito senza precipitato	bleu, con l' acido acetico rosso senza precipitato sensibile
Punto di fusione	86°	87°	87-88°
Punto di ebollizione	290°	260°	270°

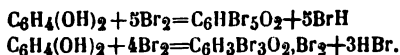
Senhofer inoltre, fondendo il disolfacido con formiato sodico, ottenne un isomero dell'acido uvitinico; l'autore aveva pure fatte questa esperienza ma avendogli fornito poco prodotto non vi è ritornato; ha invece ottenuto, ossidando l' acido disolfotoluenico, un *acido disolfobenzoico* $\begin{matrix} HOSO_2 \\ HOSO_2 \\ HOCO \end{matrix} C_6H_3$, isomero con quello preparato da Barth e Senhofer dall'acido benzoico, e che distingue con α, il quale fuso con la potassa gli ha fornito un acido α*diossibenzoico*, che dà col cloruro ferrico una reazione tanto sensibile quanto quella dell' acido salicilico, e che per questo ed altri caratteri è diverso da quello corrispondente di Barth e Senhofer: però da ciò non segue che l'acido sia nuovo, giacchè si conoscono un numero molto grande di acidi diossibenzoici, e sono necessarie altre esperienze per decidersi sulla sua natura.

299. C. Lieberman e A. Dittler — *Sulla pentabromoresorcina*, p. 1090.

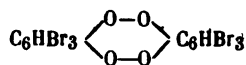
O. Hesse ha proposto recentemente delle nuove formole per le tre isomeri biossibenzine, partendo della idea che le note formole del Kekulé non sieno più atte ad interpretare la esistenza della pentabromo e pentacloresorcina recentemente scoperte da Stenhouse. Sebbene la formola $C_6Br_4<^{OH}_{OBr}$ non debba considerarsi come impossibile, dietro la esistenza dell'acetato di cloro, pure gli autori hanno posto a nuovo esame la pentabromoresorcina nel dubbio che essa fosse un prodotto di addizione $C_6HBr_3(OH)_2Br_2$ contenute 2H di più di quanto aveva ammesso

Digitized by Google

Stenhouse; però determinando la quantità di bromo necessaria a trasformare la resorcina nel composto di Stenhouse e la quantità di HBr che si mette in libertà vennero alla conseguenza che la composizione di Stenhouse è esatta; la differenza nei due casi si rende manifesta colle due seguenti equazioni:

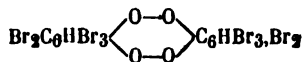
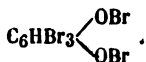
$$C_6H_4(OH)_2 + 5Br_2 = C_6HBr_5O_2 + 5BrH$$
$$C_6H_4(OH)_2 + 4Br_2 = C_6H_3Br_3O_2,Br_2 + 3HBr.$$

Gli autori avendo però trovato, che la pentabromoresorcina scaldata a 150-160° in una corrente di CO_2, perde esattamente Br_2 per trasformarsi in un composto $C_6HBr_3O_2$, che chiamano *tribromoresochinone*, ed ammettendo per questo una delle

formole $C_6HBr_3\langle{}^{O}_{O}|$ o meglio

$$C_6HBr_3 \langle {}^{O-O}_{O-O} \rangle C_6HBr_3$$

credono che la pentabromoresorcina possa considerarsi come un prodotto di addizione:

$$Br_2C_6HBr_3 \langle {}^{O-O}_{O-O} \rangle C_6HBr_3,Br_2$$

o forse anche:

$$C_6HBr_3 \langle {}^{OBr}_{OBr} .$$

300. **K. Heumann** — *Sulla storia degli azocomposti*, p. 1089.

L'autore rispondendo alla nota di Alexejeff sullo stesso soggetto (v. p. 64) dice che non possono considerarsi come da lungo tempo conosciuti dei composti per i quali non esisteva che qualche incompleta indicazione.

301. **A. Baeyer** — *Sopra i composti dell'aldeide coi fenoli e gl'idrocarburi aromatici*, 1094.

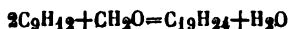
L'autore in continuazione alle sue precedenti ricerche ha ora esaminato l'azione della formaldeide sui fenoli; però invece di adoperare l'aldeide pura ha impiegato il composto acetico che si forma secondo Butlerow per l'azione del joduro di metilene sull'acetato argentico. Per preparare il joduro di metilene l'autore ha fatto agire sul jodoformio dell'acido jodidrico e del fosforo; per le sue esperienze ha poi adoperato la parte bollente tra 130 e 170° del prodotto dell'azione dell'acetato argentico sopra un miscuglio di joduro di metilene ed acido acetico, o pure questo medesimo prodotto scaldato prima per alcune ore con l'egual volume di acqua a 100°; il liquido che così si ottiene contenente aldeide formica libera o forse il composto $CH_2{}^{-OH}_{-OC_2H_3O}$ è indicato come acetato di metilene acquoso.

Formaldeide e fenoli. L'acetato di metilene acquoso coi fenoli, dà per l'aggiunta di HCl prodotti simili a quelli forniti dalle altre aldeidi; il fenol dà una resina scolorita, l'acido pirogallico un composto solubile simile al tannino; la resorcina dà una sostanza insolubile nei reagenti ordinarii. L'acido gallico si comporta come il pirogallico, l'acido salicilico dà con l'acetato di metilene ed H_2SO_4 un corpo bianco solubile facilmente nell'alcool, difficilmente nell'acido acetico. L'autore ha esaminato attentamente i composti dell'acido pirogallico e dell'acido gallico.

Formaldeide e benzina e mesitilene. Colla benzina si ottengono risultati poco netti;

Digitized by Google

col mesitilene si ottiene invece un idrocarburo $C_{19}H_{24}$ che cristallizza in grossi prismi monoclini fusibili a 130° e la cui formazione si rappresenta nel modo seguente:

$$2C_9H_{12}+CH_2O=C_{19}H_{24}+H_2O$$

e si può considerare come *dimesitilmetane* $C_9H_{11}-CH_2-C_9H_{11}$.

Cloral e benzina. Facendo agire acido solforico concentrato sopra un miscuglio di cloral e di benzina, aggiungendo poscia acqua e cristallizzando il prodotto solido che si depone dall'alcool, si ottiene una sostanza in foglie bianche splendenti fusibili a 64°; la sua composizione è $C_{14}H_{11}Cl_3$ e perciò se ne esprime formazione colla equazione: $2C_6H_6+C_2OHCl_3=C_{14}H_{11}Cl_3+H_2O$: l'autore lo considera come *difeniltricloroetane* $C(C_6H_5)_2H-CCl_3$.

302. **F. Wreden** — *Corrispondenza di Pietroburgo del* $^{11}/_{23}$ *dicembre* 1872, pag. 1100.

Seduta della Società chimica russa del $^{7}/_{19}$ *settembre* 1872.

A. Sagumenny facendo agire l'acido nitrico fumante e bollente sul benzile ha ottenuto due isomeri nitroderivati. Dalla soluzione alcoolica del prodotto della reazione si separano cristalli muschiosi, i quali dopo essere rimasti per una settimana nell'acqua madre si trasformano in un miscuglio di cristalli gialli ottaedrici e di sottili tavolette scolorite. Sciogliendo nuovamente gli ottaedri nell'alcool ritornano ad aversi cristalli muschiuosi, che sono un miscuglio di ottaedri microscopici e di tavole; da una soluzione alcoolica delle tavole cristalline si ottengono solamente delle tavole: gli ottaedri si fondono a 131°, le tavole a 147°, i cristalli muschiosi a 107 o 127°: i primi si sciolgono in 41 p. di alcool bollente o in 137 p. alla temperatura ordinaria; le tavole in 52,5 p. all'ebollizione e in 290 p. all'ordinaria temperatura. In tutti i casi i cristalli hanno la composizione $C_{14}H_9(NO_2)O_2$.

M. Sarandinaki ha trovato che l'acido citrico da una soluzione acquosa che non è scaldata sopra 100°, si depone in cristalli contenenti 1 mol. d'acqua, che però perdono all'aria, o rapidamente a 130°. Sciogliendo nell'acqua i cristalli scaldati a 130° o facendo bollire lungamente una soluzione acquosa, allora l'acido citrico cristallizzato è anidro. L'autore ha inoltre trovato che l'*etere citrico neutro* corrisponde alla composizione $C_6H_5(C_2H_5)_3O_7$, e scaldato con ammoniaca alcoolica a 75-110° in tubi chiusi, si trasforma nel composto $C_6H_5(NH_2)_2(C_2H_5O)O_4$, che l'autore chiama *citrametane* e che è una polvere amorfa verde oscura, solubile nell'acqua e l'alcool, insolubile nell'etere.

N. Ljubawin continuando lo studio dell'azione dell'ammoniaca alcoolica sulla valeraldeide (v. Gazz. chim. t. II, pag. 8) ha trovato che insieme alla valeritrina si forma una base, il cui cloridrato cristallizza in aghi ed ha la composizione $C_{15}H_{29-31}N.HCl$, la quale indica che l'alcool amilico ha preso parte nella formazione di questo alcaloide; probabilmente l'ammoniaca alcoolica trasforma una parte dell'aldeide in alcool amilico ed in acido valerico.

G. Gustavson indica alcuni esempii di doppio scambio senza presenza dell'acqua. Il modo di operare sembra il seguente: poichè, come è noto CCl_4 e CBr_4 non sono scomposti dall'acqua, così in un miscuglio di essi con cloruri o bromuri acidi ($BOCl_3$,$ROBr_3$,BCl_3,$SiCl_4$ ecc.) può determinarsi esattamente, quanto cloro e bromo sia unito al metalloide scomponendo con acqua il prodotto della reazione e precipitando il filtrato con nitrato argentico. Però siccome dal breve sunto che si trova in questa corrispondenza è difficile farsi un'idea esatta della cosa, così aspetteremo per dare ulteriori ragguagli che la memoria dell'autore venga pubblicata più estesamente.

Sagumenny ha trovato che il prodotto di riduzione $C_{28}H_{26}O_2$ della desossibenzoina descritto da Limpricht e Schwanert si ottiene facilmente, aggiungendo ad una soluzione alcoolica di potassa (1 p. KOH e 7 p. alcool) 2 p. di zinco in limatura e 1 p. di desossibenzina e scaldando leggermente sino a che la soluzione, bruna in

Digitized by Google

principio, abbia preso un colorito giallo pallido. Si ottiene una poltiglia densa, che si lava con alcool freddo e si cristallizza dall'alcool bollente a cui si è aggiunto alcune gocce di acido acetico: pel raffreddamento si separa in cristalli fusibili 164° e solubili in 30 p. di alcool bollente e 150 di alcool freddo; la sostanza in questo stato dà però all'analisi meno carbonio di quello richiesto dalla formola $C_{28}H_{26}O_2$, ma se si cristallizza replicate volte dall'acqua corrisponde realmente a questa composizione e presenta il p. di fus. di 213°. Limpricht e Schwanert avevano dato pel loro composto il p. di fus. 156°, ma l'autore ripetendo le esperienze loro ha trovato i medesimi risultati che abbiamo cennato.

Nella distillazione del $C_{28}H_{26}O_2$ una parte passa inalterata ed una parte si scompone in desossibenzoina ed in idrato di stilbene, nel modo seguente:

$$C_{28}H_{26}O_2 = C_{14}H_{14}O + C_{14}H_{12}O.$$

Seduta della società chimica del 5/17 ottobre. Ivanow-Gajevsky ha fatto delle esperienze, che ancora non sono completate, sulla curcumina. L'autore sottomise a distillazioni frazionate una grande quantità d'olio di curcuma, la parte raccolta fra 280 e 290° ossidata col miscuglio cromico dà una sostanza oleosa acida, che bolle da 150 a 170° ed è un miscuglio di acidi valerico e caproico.

Per avere la curcumina si prende l'estratto etereo da cui è stato eliminato l'etere e si lava con ammoniaca acquosa diluita, sino a che questa non trasporti più resina; il residuo si scioglie quindi in ammoniaca concentrata e bollente; questa soluzione saturata con CO_2 precipita la curcumina pura in fiocchi (100 gr. per 250 di estratto), la quale ha tutti i caratteri della curcumina cristallizzata, ma si fonde solo un poco più basso (140°). Una soluzione alcoolica di curcumina riduce il nitrato di argento, e se alcalina anche i sali mercuriosi. Per l'azione della tornitura di zinco dà l'olio di curcuma sopra cennato, bollente a 280-290°; fusa con la potassa dà acido protocatetico.

La *rosocianina,* ottenuta secondo Schlumberger scaldando gr. 100 di estratto alcoolico di curcumina con 100gr. di acido borico e 36 di acido solforico per 3 ore a b.m., dopo essere stata lavata con acqua, alcool ed etere costituisce una polvere purpurea cristallina con lucentezza verde, solubile nell'alcool ed insolubile nell'acqua e l'etere: la sua soluzione è colorata in bleu intenso dà tracce di ammoniaca o di alcali; a 220° si scompone senza fondersi; si scioglie in H_2SO_4. All'analisi ha dato: carbonio 60,8-60,3 p. 0/0, idrogeno 6,4n—7,0 p. 0/0.

Rudnew facendo agire l'acido solforico fumante sull'acido cinnamico ha ottenuto due solfacidi isomeri. L'acido para $C_9H_8SO_5+5H_2O$ cristallizza in grossi prismi clinorombici, ed il suo sale di bario in aghi pochi solubili con $3H_2O$: fuso con potassa dà acido paraossibenzoico. L'altro isomero cristallizza difficilmente; il sale baritico contiene 1 1/2 H_2O ed è più solubile del precedente; fuso con la potassa pare che dia acido ossibenzoico.

K. Timirjasew descrive una pipetta colla quale si possono analizzare con la desiderabile esattezza piccole quantità di gas (1 cc.).

Seduta della società chimica del 2/14 novembre. Zinin ha trovato che scaldando l'ossilepidene $C_{28}H_{20}O_2$ a 340° sino a che cominci un leggiero svolgimento gassoso, pel raffreddamento si ottiene una massa resinosa solubile in 8 a 10 volte di etere; la soluzione etera svaporata fornisce tre specie di cristalli, cioè *tavole*, *prismi* a quattro facce e *ottaedri* microscopici; ricristallizzando il miscuglio dall'alcool bollente, si depongono prima le tavole, poscia gli ottaedri microscopici, e di questi 2 per 100 delle quantità delle tavole. Queste due sostanze sono isomeriche coll'ossilepidene in aghi già descritto; *l'ossilepidene* cristallizzato in tavole è costituito da rombi che possono ottenersi della lunghezza di 10mm., si scioglie in 4,5 p. di alcool bollente a 95 p. 0/0 e si fonde a 136°; sciogliendolo nella potassa alcoolica si forma

il sale di un *nuovo acido* $C_{28}H_{22}O_3$, insolubile nell'etere; aggiungendo acido acetico alla soluzione del sale di questo acido, esso si precipita sotto forma di una resina; può però aversi cristallizzata in prismi a quattro facce e si fonde a 196°. — *L'ossilepidene ottaedrico* è pochissimo solubile nell'alcool bollente, si scioglie in 76 p. di acido acetico, si fonde a 232° e resiste all'azione della potassa alcoolica bollente. Le tre modificazioni dell'ossilepidene per la distillazione secca forniscono uno stesso corpo, fusibile a 150° e della composizione $C_{28}H_{20}O$ del lepidene.

Scaldando l'ossilepidene in tavole con $PhCl_5$ a 180-200° si forma *monocloroossilepidene* $C_{28}H_{19}ClO_2$, fusibile a 185°. Per l'azione del $PhCl_5$ sul lepidene si ottiene una sostanza fusibile a 169° che cristallizza dall'acido acetico in aghi ed ha la composizione del *biclorolepidene* $C_{28}H_{18}Cl_2O$: Dom ottenne un composto della stessa composizione fusibile a 156°; se però si scalda il lepidene in tubi chiusi a 115-120° con un eccesso di $PhCl_5$, allora si forma *bicloroossilepidene* $C_{28}H_{18}Cl_2O_2$ fusibile a 202°.

W r e d e n nitrando l'idrocarburo C_8H_{14} (bollente a 119°) che si ottiene dall'acido canforico, ha ottenuto un solo corpo, il *trinitroisoxilene* che si forma pure dall'isoxilene puro.

G. A. S c h m i d t accenna ch'egli ha ottenuto un composto di azobenzina con benzina pel raffreddamento di una soluzione satura a caldo di azobenzina nella benzina pura.

303. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del* 23 *dicembre* 1872, p. 1107.

304. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del* 28 *dicembre*, p. 1109.

W r i g h t ha comunicato alla Società chimica di Londra delle ricerche da lui fatte insieme a E. L. M a y e r sopra i polimeri della morfina ed i loro derivati. Scaldandosi per breve tempo il cloridrato di morfina con una soluzione concentrata di $ZnCl_2$, si ottiene un composto doppio cristallizzato, che sciolto replicate volte nell'acqua perde il $ZnCl_2$ e si dà idroclorato di morfina inalterat ; se però si continua lo scaldamento allora secondo la temperatura, la concentrazione e la durata della operazione, si ottengono i seguenti derivati:

A. Apomorfina (tetradimorfina)	$C_{68}H_{68}N_4O_8,4HCl$
B. Una base solubile nell'etere che dà un cloridrato non cristallizzabile	$C_{34}H_{37}ClN_2O_5,2HCl$
C. Un'altra base, insolubile nell'etere, polimera dell'apomorfina, e il cui cloridrato non è cristallizzabile	$C_{136}H_{136}N_8O_{16},8HCl$
D. Base, insolubile nell'etere con idroclorato incristallizzabile	$C_{126}H_{145}ClN_8O_{20},8HCl$
E. Un isomero dell'apomorfina o forse apomorfina impura.	

La morfina trattata con HCl dà secondo le condizioni prodotti diversi; a 100° per 5 o 6 ore fornisce:

F. $C_{34}H_{39}ClN_2O_6,2HCl$	Cloridrato di morfina	$+HCl$
G. $C_{34}H_{37}ClN_2O_5,2HCl$	»	$+HCl-H_2O$
H. $C_{34}H_{36}Cl_2N_2O_3,2HCl$	»	$+2HCl-2H_2O$.

L'ulteriore azione dell'acido cloridrico dà apomorfina ed una « tetrabase » $C_{136}H_{154}Cl_2N_8O_{24},8HCl$.

E. N i c h o l s o n ha analizzato l'acqua del fiume *Mahanuddy* ed ha trovato che contiene meno sostanze disciolte dell'acqua degli altri fiumi indiani.

E. G r o v e s ha ottenuto direttamente il naftochinone ossidando la naftalina con acido cromico anidro ed acido acetico.

E. Paternò

Digitized by Google

Bulletin de la Société chimique de Paris

1872—t. XVIII dal n. 9 al n. 12.

F. A. Harsten — *Sopra un nuovo derivato della clorofilla, la purpurofilla*, g. 407-409.

Fremy aveva trovato che la clorofilla, sotto l'influenza degli alcali dà due materie coloranti, la *fillocianina* e la *fillosantina*; cogli alcali la clorofilla ingiallisce e ridiviene verde per l'azione dell'acido cloridrico; inoltre questa soluzione cloridrica agitata con dell'etere, dà due strati: il superiore è giallo, e l'inferiore acquoso e azzurro. L'autore ha trovato invece che la clorofilla bollita con una soluzione concentrata di potassa conserva il suo colorito verde, e che se al liquido filtrato, verde e fluorescente, si aggiunge acido cloridrico, si ottiene dapprima un piccolo precipitato, e poi un bel colorito verde d'erba senza fluorescenza.

L'autore dà alla materia disciolta il nome di *purpurofilla* e crede che sia identica alla sostanza colorante di alcuni fiori.

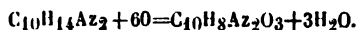
In un'altra memoria l'autore descrive nuovi fatti relativi alla clorofilla; essa può essere estratta dalle foglie per mezzo della benzina, dopo un trattamento con alcool.

Per mezzo dell'alcool eterato, l'autore ha estratto dalle foglie, oltre della clorofilla, un'altra sostanza colorante che chiama *crisofilla*, che resta indisciolta allorchè si tratta il residuo dello svaporamento della soluzione primitiva, con petrolio o potassa bollente che discioglie la clorofilla. La crisofilla si presenta in piccoli cristalli brillanti, d'un giallo d'oro, insolubili nell'acqua, poco solubili nel petrolio nella potassa, l'ammoniaca, l'alcool freddo, e solubilissimi nell'etere, la benzina e gli olj grassi. Essa sembra un prodotto di ossidazione della clorofilla, ed è forse identica colla fillosantina di Fremy.

L'autore accenna ad altre reazioni della clorofilla, e farà più tardi conoscere i suoi risultati sopra alcune di queste reazioni. *Poggendorff's Annalen* t. CXLVI, p. 158.

H. Weidl — *Ricerche sulla nicotina*, p. 409-410.

Ossidando la nicotina con l'acido nitrico si ha una nuova sostanza che è l'*acido nicotianico* $C_{10}H_8Az_2O_3$, per l'equazione:

$$C_{10}H_{14}Az_2+6O=C_{10}H_8Az_2O_3+3H_2O.$$

È una sostanza incolora, facilmente cristallizzabile, e, come gli acidi amidati, si combina sia alle basi sia agli acidi. Scaldato con calce dà piridina C_5H_5Az.

L'acido nicotianico così ottenuto è identico a quello di Huber prodotto ossidando la nicotina con l'acido cromico ed al quale ha dato il nome di *acido carbopiridinico* e la formola erronea $C_6H_5AzO_2$.

L'autore termina con alcune considerazioni sulla costituzione della nicotina e dell'acido nicotianico. *Wiener Anzeiger*, 1872, p. 115.

Merletta — *Sull'acido tanacetico*, p. 410.

Distillando con acqua le gemme del *Tanacetum vulg.*, l'autore ha estratto dai prodotti della distillazione, un acido che chiama *acido tanacetico*, e che si presenta in cristalli gialli solubili nell'alcool e l'etere ed insolubili nell'acqua.

Resta a sapere se questo corpo è identico con la tanacetina di Le Roy o l'acido tanacetico di Peschier. *Neues Jahrbuch für Pharmacie* t. XXXVII, p. 342.

F. A. Harsten —*Sopra due alcaloidi estratti dall'Isopyrum thalictroïdes*, p. 410 411.

Uno di questi alcaloidi, l'*isopirina*, si ottiene precipitando con ammoniaca l'estratto acquoso della radice, agitando con etere e svaporando la soluzione eterea; si ottiene allora l'alcaloide sotto forma di una polvere amorfa d'un bianco giallastro.

Digitized by Google

L'altro alcaloide, la *pseudoisopirina*, si ottiene trattando con alcool la radice precedentemente spossata con acqua, svaporando l'alcool, precipitando il residuo con ammoniaca ed agitando con etere; la base cristallizza in aghi aggruppati a stella, per lo svaporamento dell'etere.

L'autore non ha potuto far l'analisi di questi due alcaloidi.

Chemisches Centralblatt [3], t. III, p. 523.

J. Hoepffner — *Dell'urina in alcune malattie febbrili acute*, p. 411-412.

Durante il *periodo febbrile* vi è aumento costante delle materie organiche, e quasi costantemente aumento assoluto o relativo dell'urea; così la somma delle materie organiche servirà meglio dell'urea alla misura esatta della febbre. Vi è pure aumento delle materie dette estrattive e dell'acido urico, e diminuzione del cloruro sodico e delle materie inorganiche.

Nel *periodo di defervescenza* la quantità di urina aumenta, l'urea e le materie estrattive diminuiscono, e le materie inorganiche aumentano.

Durante la *convalescenza* l'urina aumenta, l'urea resta stazionaria o diminuisce; le materie estrattive diminuiscono, e le materie inorganiche ritornano allo stato normale. *Thèse de la Faculté de medecine de Paris*, 1872.

De Rensi — *Del fosfato di calce nell'urina dei tisici*, p. 412.

L'urina dei tisici contiene una gran quantità di fosfato di calce proveniente da un'alterazione nella nutrizione, e la quantita di questo sale è proporzionale allo smagrimento degli ammalati.

Ciò mostra la necessità di riparare a questa perdita, per l'introduzione del fosfato di calce nell'organismo come medicamento. *Nuova Liguria medica*, 1872, n° 9.

Laboulbéne e Méhu — *Del liquido articolare, nel reumatismo blennorragico*, p. 412-413.

Questo liquido rassomiglia a quello delle artriti traumatiche e differisce da quelli del reumatismo articolare ordinario e delle diffusioni semplici di sinovina, perchè si trova della mucina in questi due ultimi casi.

Accadémie de médicine, séance du 15 juillet 1870.

Kerner — *Azione della chinina sopra i globuli bianchi*, p. 413.

Binz aveva costatato che la chinina arresta i movimenti dei globuli bianchi, e Strurker avea detto che questo fenomeno era prodotto solo dall'acido combinato all'alcaloide. L'autore ha ripetuto le esperienze adoperando cloruro e carbonato di chinina assolutamente neutri, ed ha trovato che i movimenti dei globuli bianchi sono subito arrestati. *Pfüger's Annalen*, 1872.

Ed. Burdel — *Della glicosuria effimera delle febbri palustri*, p. 413.

L'autore ha esaminato le urine dei febbrosi della Sologna durante l'anno 1871; ed ha trovato che la glicosuria fugace è poco abbondante. Essa non ha mai oltrepassati 12 gr. di glucoso per litro d'urina. *Union medical*, 3 *septembre* 1872.

Sull'impiego dell'apomorfina come vomitivo, p. 413.

I vantaggi dell'impiego di questa base come vomitivo sono di potere essere amministrata per ignezioni settocutanee e di non produrre nessuna inflammazione nel punto in cui si fa l'ignezione. L'effetto ha luogo generalmente dopo 4 minuti, al più dopo 16 minuti. *Pharmaceutiche Centralhalle*, 1872, p. 93.

H. Struve — *Impiego del tannino per separare la materia colorante del sangue*, p. 414.

Se ad un liquido contenente ematina si aggiunge successivamente ammoniaca o potassa, tannino ed acido acetico sino a reazione acida, si ha un precipitato di un tannato di ematina, e che trattato con sale ammonjaco ed acido acetico dà bei cristalli di emina. 20 centigr. d'urina addizionata di 0,023 0/0 di sangue, bastano a dare questa reazione. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XI, p. 29-1872, n° 1.

Pander — *Azione della brucina, dell'emetina e della fisostigmina sull'organismo e ricerca dei suoi alcaloidi*, p. 416-417.

Digitized by Google

La brucina introdotta nello stomaco e in ignezioni sottocutanee, si ritrova in tutti gli organi e specialmente nel fegato; essa è in gran parte eliminata per mezzo dei reni.

L'emetina si ritrova sopratutto nello stomaco, nel fegato e nel sangue, ed è parzialmente eliminata dai reni.

La fisostigmina, una volta penetrata nel sangue passa in parte nella saliva, ed il rimanente negli intestini per mezzo della bile.

La reazione più sensibile per trovare la brucina è quella di Dragendorff. $1/_{50}$ di millig. di brucina disciolta nell'acido solforico dà una colorazione rossa che passa all'arancio e poi al giallo, per l'aggiunzione d'una goccia d' acido azotico. Inoltre il joduro doppio di bismuto e potassio dà un precipitato arancio in una soluzione di brucina al $1/_{5000}$; il joduro jodurato di potassio produce un precipitato in una soluzione al $1/_{50000}$.

Il miglior reattivo per l' emetina è l' acido solforico contenente acido molibdico: con un $1/_{100}$ di milligr. d'emetina si ottiene una colorazione rossa che passa tosto al verde; la colorazione rossa è ancora sensibile con $1/_{150}$ di millg.

L' acqua di bromo dà una colorazione rosso-bruna sensibile ancora con $1/_{20}$ di milligr. di fisostighmina; il joduro doppio di bismuto e potassio, ed anche l'acido fosfomolibcico, precipitano la fisostigmina al $1/_{25000}$, e l' iodomercurato di potassio al $1/_{5000}$.

H. Wagner — *Sull'impiego del vetro solubile nelle costruzioni*, p. 418-419.

L'autore fa osservare che per avere sopra un muro uno strato uniforme di vetro solubile, bisogna che lo smalto abbia subito per molto tempo l'azione dell'aria onde tutta la calce siasi trasformata in sottocarbonato, poichè la calce caustica decomporrebbe in parte il silicato alcalino.

L'autore consiglia di operare sopra uno smalto formato di date proporzioni di sabbia secca, calce e creta, ed il tutto impastato con una soluzione di silicato di soda. Indi si può procedere alla silicatazione.

Deutsche Industrie Zeitung, 1872, p. 285.

Fréd. Claudet — *Nuovo processo d' estrazione dei metalli preziosi contenuti nelle piriti ramose*, p. 419-420.

Il minerale, fatto in piccoli pezzi stacciato ed arrostito a bassa temperatuta con del cloruro di sodio, è lavato con acqua acidulata con acido cloridrico.

Le acque di lavagio contengono allora il cloruro di argento che si è formato e cloruro di rame, e se si tratta di separare solo quest'ultimo metallo, non deve farsi altro che precipitarlo col ferro.

Il cloruro di argento che si deposita dalle acque di lavagio, è trattato con una soluzione di joduro potassico; si agita e si lascia riposare per quarant ott'ore. Le aque chiarificate (che contengono ancora 5 gr. d'argento per metro cubo) sono trattate in seguito con rame. Il deposito proveniente da parecchie operazioni, è lavato con acido cloridrico debole poi trattato con dello zinco metallico. Si forma così dell'argento e del joduro di zinco che può sostituirsi al joduro di potassio nelle operazioni seguenti. Il deposito d' argento metallico contiene molto piombo allo stato metallico e allo stato di solfato, come pure contiene altri prodotti; però è facile il separarne i metalli preziosi coi processi ordinarii.

Comptes rendus, t. LXXV, p. 580.

Produzione generale della ghisa, p. 420.

Digitized by Google

Ecco la produzione totale della ghisa nel 1871, espressa in tonnellate di 100 chil.:

	Tonnellate
Gran Brettagna	6 500000
Stati Uniti	1 912000
Francia	1 350000
Zollverein	1 250000
Belgio	896000
Austria	450000
Svezia e Norvegia	280000
Russia	330000
Italia	75000
Spagna	72000
Altri paesi	200000
Totale	13315000

Chemisches Centralblatt, t. III, p. 622.

Produzione dei metalli preziosi in America, p. 421.

Ecco il valore totale dei metalli preziosi estratti in America durante gli anni 1869 e 1870:

	1869		1870	
Colorado	22 500000	dollari	25 000000	dollari
Montana	9 000000	»	9 100000	»
Idaho	7 000000	»	6 000000	»
Utah			1 300000	»
Arizona	1 000000	»	800000	»
Orégon e Washinton	3 000000	»	3 000000	»
Colorado / Wyoming	4 000000	»	3 600000	»
Nevada	14 000000	»	16 000000	»
New Mexico	500000	»	500000	»
Contrade diverse	500000	»	500000	»

Chemisches Centralblatt, t. III, p. 622.

Th. Gaffield — *Risultati prodotti dall'insolazione sopra diverse specie di vetri*, pag. 421-422.

1° *Vetri contenenti una piccola proporzione di manganese.* Se il vetro ha una tinta verdastra o giallastra (veduto dal taglio), i raggi solari gli danno una tinta da cui il bleu tende a sparire, indi diviene giallo bruno ed infine violetto.

Se allora si riscalda il vetro al rosso-bruno in una muffola, esso riprende il suo colorito primitivo.

2° Un vetro bianco, esente di manganese, prende al sole una tinta gialla.

3° I vetri contenenti ossido di piombo non provano cangiamento dopo parecchi anni d'esposizione.

4° I vetri per invetriate che hanno sul loro taglio una leggera tinta azzurra, non sono influenzati dalla esposizione al sole.

5° L'esposizione al sole di alcuni vetri che si fabbricano con ossido di ferro e di manganese, aumenta sempre più per l'azione del manganese, cioè a dire dà più intensità alla tinta violetta. *Comptes Rendus*, t. LXXV, p. 619.

Ferd. Rhien — *Preparazione del ferricianuro potassico*, p. 422.

L'autore aggiunge acido cloridrico alla soluzione di prussiato giallo, indi tanto cloruro di calce sino a che il prussiato giallo sia completamente trasformato. Si neutralizza con creta e si fa cristallizzare.

Digitized by Google

Le prime porzioni che si ottengono sono di ferricianuro puro e le successive contengono un po' di calce, per cui bisogna ricristallizzarle.

Polytechnisches Centralblatt, t. XXVII, p. 261.

Grotovski — *Azione della luce sul petrolio*, p. 424-425.

Il petrolio, come l'essenza di terebentina, assorbe sotto l'influenza della luce, una certa quantità di ossigeno dell'aria, e dà le reazioni dell'ozono. Allora è giallo e brucia male, e per evitare quest'inconveniente, il meglio è di conservarlo in vasi metallici.

P. J. van Kerckhoff — *Sulla combustione lenta*, p. 433-434.

L'autore si propose di esaminare:

1° Qual grado d'influenza esercita la durata del contatto d'un gas combustibile con ossigeno in presenza di materie chimicamente passive;

2° Se questa durata varia colla natura di queste ultime;

3° Se, per miscugli gassosi differenti, la combustione lenta esige una temperatura differente;

4° Se l'acido carbonico che si produce si sviluppa allo stato libero o resta imprigionato nella massa porosa.

Le sostanze che l'autore ha adoperato sono l'amianto platinato convenientemente ricotto, la pietra pomice e la terra di pipa, ed ecco le conclusioni alle quali è arrivato:

1° Alla temperatura ordinaria, un'azione di corta durata esercitata dalla pietra pomice o della terra di pipa, è incapace di determinare ossidazione apprezzabile dell'ossido di carbonio o del gas illuminante per mezzo dell'ossigeno puro;

2° Un contatto di poca durata produce ossidazione sensibile alla temperatura di 80-90°;

3° L'ossidazione diviene apprezzabilissima allorchè l'azione si continua per molto tempo;

4° Quanto più bassa è la temperatura, tanto più lungo deve essere il tempo del contatto;

5° La pietra pomice diviene attiva, per l'ossido di carbonio, ad una temperatura meno elevata di quella che è necessaria per la terra di pipa;

6° Per il gas illuminante avviene l'inverso;

7° L'anidride carbonica che si produce può restare tra i pori della sostanza porosa quando i gas sono in piccole quantità;

8° La terra di pipa ritiene l'acido carbonico più facilmente che la pietra pomice;

Archives Nèerlandaises, t: VII, p. 230.

Béchamp — *Sull'azione del borace nei fenomeni di fermentazione*, p. 434.

Secondo l'autore, l'acido borico puro non impedisce l'inversione dello zucchero. esso non è dunque la causa dell'influenza del borace.

Comptes Rendus, t. LXXV, p. 327.

F. W. Krecke — *Sull'influenza che la temperatura esercita sul potere rotatorio dell'acido tartrico e dei tartrati*, p. 434 435.

Ecco le conclusioni dell'autore:

1° L'anomalia che, le soluzioni concentrate d'acido tartrico deviano più i raggi verdi che i rossi, non esiste più a temperatura più elevata;

2° I tartrati esaminati seguono le leggi di Biot;

3° Il potere rotatorio molecolare è presso a poco lo stesso per tutti i tartrati normali degli alcali, ed è triplo di quello dell'acido tartrico libero;

4° Nei tartrati esaminati, il prodotto $[\rho]\lambda^2$ ha un massimo pei raggi gialli o verdi dello spettro, ciò che rammenta la proprietà dell'acido concentrato, cioè di spostare questi raggi più dei rossi e dei violetti.

Archives Nèerlandaises, t. VII, p. 97.

Digitized by Google

A. Rabuteau e F. Papillon — *Ricerche sulle proprietà antifermentescibili e l'azione fisiologica del silicato di sodio,* p. 435-436.

Azione sulle fermentazioni. Per la presenza del silicato di sodio la fermentazione del mosto d'uva è arrestata, quella dell'urina è appena sensibile, il latte non subisce alcuna fermentazione e la fermentazione amigdalica è ugualmente arrestata.

L'azione del silicato di sodio è più energica di quella del borace.

Azione fisiologica. L'ignezione di 1 a 2gr. di borace, sciolto in 40gr. d'acqua, nelle vene di un cane non produce alcun disturbo nella salute dell'animale; mentre che 1gr. di silicato di sodio produce effetti purgativi e finalmente la morte dell'animale. Le urine contenevano dell'albumina, e all'autopsia si trovò nello stomaco un liquido nerastro, nel cuore grumi di sangue ed un poco di sangue fluido, e i polmoni congestionati.

Comptes Rendus, t. LXXV, p. 755.

A. Petit — *Sulle sostanze antifermentescibili,* p. 436-437.

L'autore aggiunge i sali a 50 gr. di zucchero di canna disciolto in 1 litro d'acqua e addizionato di gr. 0,5 di lievito per 10 centim. cubici. Egli ha trovato che una soluzione di borace o di silicato al centesimo non impedisce la fermentazione; con una soluzione di solfato di ferro la fermentazione si opera lentamente, col solfato di rame si arresta dopo qualche tempo. Il fosforo, l'essenza di terebentina, il creosoto, ecc. non hanno impedito la fermentazione. I corpi più antifermentescibili sono il sublimato corrosivo e l'ossido di mercurio. *Comptes Rendus,* t. LXXV. p. 881.

A. W. Wright — *Azione dell'ozono sul caoutchouc vulcanizzato,* p. 438.

L'autore ha constatato che per l'azione dell'ozono sul caoutchouc si forma acido solforico, e fa osservare che ciò è un inconveniente per l'uso della macchina elettrica di Holtz, poichè l'acido solforico che si produce dagli isolatori, attira l'umidità atmosferica e leva molta energia alla macchina; per ovviare a quest'inconveniente l'autore asperge gli isolatori con della magnesia.

Sillimann's American Journal [3], t. IV, p. 29.

C. Kraus — *Azione degli acidi sul jodio,* p. 438.

Il jodio si scioglie nell'acido solforico caldo dal quale si separa pel raffreddamento sotto forma d'una polvere cristallina. Aggiungendo acido solforico ad una soluzione di jodio nell'acqua, nel joduro di potassio o nell'alcool si deposita jodio amorfo.

L'acido nitrico si comporta come il solforico.

L'acido cloridrico scioglie a freddo il jodio e non l'abbandona per un lungo riposo.

L'acido fosforico lo discioglie lentamente a freddo e più rapidamente a caldo.

Gli acidi acetico, tartrico e citrico disciolgono egualmente il jodio.

Neues Repert. für Pharmacie, t. XXI, p. 385.

J. W. Mallet — *Sulla fusione dell'arsenico,* p. 438-439.

Landolt avea osservato che l'arsenico si fonde quando è riscaldato in un tubo chiuso alle due estremità. L'autore, sconoscendo le esperienze di Landolt, ha ripetuto l'esperienza ed ha dippiù trovato che, in queste circostanze, il punto di fusione dell'arsenico è situato tra quello dell'antimonio e quello dell'argento.

Chemical News, t. XVI, p. 97.

Mallard — *Sull'azione che la silice ed alcuni ossidi analoghi esercitano ad alta temperatura sul carbonato di soda,* p. 445-446.

L'autore, scaldando in un crogiuolo di platino, silice e carbonato di soda, ha constatato che, ad ogni temperatura, la perdita di CO_2 tende verso un limite fisso che cresce colla temperatura. Il fenomeno obbedisce alla stessa legge che Berthelot trovò per l'eterificazione, ma in questo caso il limite non sembra dovuto alla presenza dell'anidride carbonica, poichè appena formatasi se ne va. Purnondimeno, se mentre la reazione avviene si fa passare sul crogiuolo una corrente d'aria secca per eliminare l'acido carbonico che va mano mano formandosi, la perdita limite aumenta considerevolmente, ma la reazione non è mai completa.

Digitized by Google

L'autore spiega questi fatti ammettendo che si formi dapprima un silicato acido, il quale si scompone in silicato neutro e silice che partecipa di nuovo alla reazione.

L'acido titanico ed il zircone si comportano come la silice.

Comptes Rendus, t. LXXV, p. 472.

Privoznik — *Sulla formazione dei solfuri metallici*, p. 446-448.

L'autore a proposito di strati di solfuro ramico e ramoso, trovati su bronzi antichi giacenti da molto tempo nel suolo, e attribuiti alla presenza di solfuri solubili nel suolo stesso, ha voluto studiare l'azione di questi ultimi sui metalli.

Alcuni metalli, come il cadmio, il piombo, il bismuto l'antimonio, lo zinco il cobalto e l'alluminio restano inalterati in contatto di una soluzione di solfuro ammonico giallo. Altri invece sono attaccati dallo stesso.

Il rame si ricopre dapprima di uno strato bluastro di solfuro ramico CuS; se l'azione del solfuro ammonico si prolunga per molto tempo, in un vaso chiuso lo strato bluastro diviene nero e si forma allora sottosolfuro di rame Cu_2S, ed il liquido diventa incoloro e contiene monosolfuro di ammonio, il quale non altera più il metallo. I solfuri di potassio e sodio danno luogo alle stesse osservazioni.

L'iposolfito sodico è egualmente decomposto dal rame, con formazione di solfuro, probabilmente Cu_2S.

L'argento, lo stagno, il nichel ed il ferro sono pure trasformati in solfuri, per il loro contatto coi solfuri alcalini.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXIV, p. 46.

E. Fleischer — *Sui metodi che permettono di applicare il metodo di dosamento dell'acido solforico di Wildenstein, d'una maniera più generale*, p. 450-452.

L'autore prepara soluzioni titolate di cloruro di bario e di bicromato potassico di maniera che ogni centimetro cubico di soluzione di cloruro di bario corrisponda a 10 milligr. di SO_3 e sia precipitata da un egual volume di soluzione di cromato.

I casi nei quali l'autore applica il metodo sono i seguenti:

I. Se il liquido contiene l'acido solforico combinato con gli alcali, e non contiene altre basi ed anche altri acidi precipitabili dal cloruro baritico in soluzione alcalina, si può in questo caso fare uso del metodo di Wildenstein senza modificazioni.

II. La soluzione contiene solamente i solfati di magnesio, zinco, cadmio, nichel, cobalto e rame senza contenere acidi fosforico, ossalico, tartrico, citrico, silicico, solforoso, cromico e gli acidi dell'arsenico: nel caso dei solfati di magnesio, zinco e cadmio essendo solubili nell'ammoniaca in presenza di sale ammoniaco, e non avendo azione sul cromato potassico, possono essere analizzati con questo metodo; nel caso poi dei solfati di nichel, cobalto e rame, essendo le loro soluzioni colorate, non può esser messa a profitto la colorazione gialla dovuta all'eccesso di cromato come indizio della fine dell'operazione, e si deve perciò ricorrere ad un'altra reazione, cioè che il cromato di potassio dà con un sale di piombo solubile, in presenza di ammoniaca e cloruro ammonico, un precipato color di carne; l'operazione è dunque terminata quando una piccola quantità della soluzione che si analizza presenta questa reazione con un sale di piombo.

III. Dosamento dell'acido solforico in presenza delle basi sopra citate, dell'allumina, ossido di cromo, ossidulo di ferro, ossidulo di manganese, ossidi di stagno, di mercurio, bismuto ed antimonio, degli acidi dell'arsenico, del fosforo, dell'acido silicico, ossalico e cromico. Aggiungendo acetato di soda all'ebollizione si possono eliminare tutti i sesquiossidi, gli ossidi di stagno di bismuto e d'antimonio.

Gli ossiduli di ferro e manganese sono precipitati egualmente, se si ha cura d'aggiungere ipoclorito di sodio. Con lo stesso mezzo si trasforma l'acido ossalico in acido carbonico, in soluzione cloridrica.

Gli acidi del fosforo e dell'arsenico sono precipitati contemporaneamente ai sesquiossidi.

L'acido cromico è trasformato in ossido per mezzo del protocloruro di ferro.

Digitized by Google

Dopo avere eliminato queste sostanze, si filtra e si dosa l'acido solforico nel liquido.

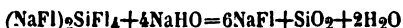
IV. Per determinare l'acido solforico nei solfuri alcalini, solfiti ed iposolfiti, si aggiunge HCl e zinco e si fa bollire, trasformando così tutto l'acido solforoso in idrogeno solforato. Il liquido filtrato non contiene se non che l'acido solforico che si dosa volumetricamente.

V. Il metodo per determinare l'acido solforico in presenza degli acidi tartrico, racemico e citrico è in difetto poichè il cromiato di barite è un poco solubile nel tartrato e citrato alcalino. *Journal für praktische Chemie, nuov. ser.* t. V. p. 312.

Fr. Stolba — *Sull'impiego del fluosilicato di sodio nell'analisi,* p. 452-453.

Per preparare il fluosilicato sodico si aggiunge un poco d'acido fluosilicico ad una soluzione di cloruro sodico; il precipitato di fluosilicato sodico che si forma contiene tutto il potassio che si trovava nel liquido. Una parte del liquido filtrato si aggiunge al rimanente dell'acido fluosilicico da impiegare: il fluosilicato sodico che si precipita trasporta tutta la silice sciolta nell'acido fluosilicico, il quale, così precipitato, è aggiunto al resto della soluzione di sale marino.

Il fluosilicato sodico scompone gli alcali secondo la seguente equazione:

$$(NaFl)_2SiFl_4+4NaHO=6NaFl+SiO_2+2H_2O$$

e perciò può essere impiegato nell'analisi volumetrica per il dosamento dei medesimi. *Zeitscrift für analytische Chimie,* t. XI, p. 199.

E. Lieventhal — *Ricerca della cafeina nel thè,* p. 467.

Si fa bollire per alcuni minuti il thè con del cloroformio in un apparecchio a riflusso, si filtra, si distilla il cloroformio a bagno maria, si riprende il residuo con acqua bollente e si svapora il liquido filtrato; la cafeina resta cristallizzata.

20 gr. di thè danno tanta cafeina da potere avere la reazione caratteristica col cloro e l'ammoniaca. *Chemical News,* t. XXV, p. 284.

H. Ritthausen — *Combinazione delle materie proteiche con l'ossido di rame,* pag. 468-469.

Si sa che una soluzione acquosa di un sale di rame precipita le materie proteiche che si trovano disciolte in un acido o alcali diluito, e che il precipitato si ridiscioglie in un eccesso di potassa, formandosi così un liquido violetto. Se si continua ad aggiungere il sale di rame e la potassa per piccole porzioni, sino a tanto che il precipitato si ridiscioglie nella potassa con un coloramento bleu violetto, si ottiene una sostanza fioccosa d'un bleu intenso, la quale contiene ossido di rame e la materia proteica.

Se la materia proteica contiene acido fosforico, esso entra in combinazione. L'autore ha studiato ed analizzato i composti che la legumina, la conglutina e la caseina del glutine, fanno con l'ossido di rame; ecco le principali conclusioni ricavate da questo studio:

Le differenti specie di caseina si comportano d'una maniera differente; la legumina non è alterata ed è pochissima solubile nella sua combinazione con l'ossido di rame; la conglutina prova una modificazione parziale; la caseina del glutine è poco alterata, ma si discioglie notevolmente nell'acqua.

Per ogni sostanza proteica, la quantità di ossido di rame che entra in combinazione è nettamente limitata.

Queste combinazioni sono scomposte dagli acidi.

Journal für praktische Chemie, nuov. ser. t. V, p. 215.

R. Schneider — *Azione del glucoso e dell'acido solforico sopra alcuni alcaloidi,* p. 469-470.

Morfina. Aggiungendo un miscuglio di morfina e glucoso ed una goccia d'acido solforico, si ottiene una colorazione porpora molto intensa, e che, per l'assorbimento

Digitized by Google

dell'umidità dell'atmosfera o per l'aggiunzione di una goccia d'acqua, passa al violetto, poi al bleu verde e finalmente al giallo.

Per impiegare questa reazione alla ricerca della morfina in una soluzione, se ne prende una goccia, si satura con glucoso e vi si versa accanto una goccia di acido solforico: per l'incontro delle due gocce si ottiene la colorazione.

Codeina. Si ottiene pure una colorazione porpora che passa al violetto e poi al giallo bruno.

La *narcotina*, la *narceina*, la *stricnina*, la *brucina*, l'*atropina*, la *colchicina*, l'*emetina* e la *picrotoxina* non producono niente di caratteristico. La *chinina* e i suoi sali danno una colorazione bruna; se si opera in presenza dell'acqua non si ha colorazione; la fluorescenza della chinina aumenta soltanto.

Aconitina. Se ad una goccia di soluzione di glucoso, si aggiunge un po' di aconitina ed una goccia di acido solforico, alla superficie di separazione dei due liquidi si osserva una zona d'un bel roseo che passa al violetto e poi al bruno. Per distinguere poi l'aconitina dalla morfina e dalla codeina si può osservare che la morfina è levata dal cloroformio o dalla benzina alla soluzione alcalina, e che la codeina si scioglie nell'acqua bollente.

Delfinina. Macchia d'un giallo bruno circondata d'una zona d'un verde sporco; per l'aggiunzione d'una goccia d'acqua il bruno passa al verde.

Cheleritrina. Colorazione bruno violetta poco stabile.

Chelidonina. Alcuni grani di questa base, messi in una soluzione concentrata di glucoso, danno in contatto d'una goccia d'acido solforico una bella colorazione rosso violetta. Se si opera in senso inverso, si ottiene una colorazione bruna.

Poggendorff's Annalen, t. CXLVII, p. 128.

H. Struve — *Sulle materie coloranti del sangue*, p. 471-472

L'autore, con un processo che non descrive, ha estratto dal sangue due materie coloranti differentissime l'una dall'altra.

L'una è solubile nell'acqua e l'alcool, le sue ceneri sono ricche di ossido di ferro e contengono pure acido fosforico e silice; è precipitata dalla sua soluzione acquosa per mezzo degli acidi ed è ridisciolta da un eccesso di reattivo. Trattata con sale ammoniaco ed acido acetico non dà cristalli d'emina. Tutti i caratteri di questa materia colorante la ravvicinano a quella che Wittich ha chiamato ematina.

L'altra materia si separa in cristalli microscopici d'un bleu nero, insolubili nell'acqua, alcool, etere, cloroformio e negli acidi, ma solubili negli alcali. L'acido acetico produce nelle sue soluzioni alcaline un precipitato bruno che, seccato e trattato con sale ammoniaco ed acido acetico, dà cristalli d'emina. Questa materia non può essere identica che al pigmento cristallino che Virchow ha chiamato *ematoidina*; l'autore spera poterne avere molta per sottometterla all'analisi.

Zeitschrift für analytische Chemie, t. XI, p. 150.

E. Salkowski — *Sulla formazione dell'acido solforico e dell'urea nell'economia e sull'azione della taurina*, p. 472-473.

Gli acidi della bile si sdoppiano nell'intestino, in acido colalico, glicocolla e taurina: il primo passa quasi completamente negli escrementi, e la glicocolla entra nella circolazione e si trasforma in urea. In quanto alla taurina, essa non si ritrova negli escrementi, ed era a credere che il solfo che essa contiene, ossidandosi, fornisse i solfati alcalini che si trovano nell'urina. Però l'autore ha trovato che nell'uomo e nel cane ciò non è vero e crede che sia trasportata dal sangue nel fegato, per ricostituire l'acido taurocolico. Negli erbivori invece avviene per l'ingestione della taurina un notevole aumento di acido solforico nell'urina.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. V, p. 637.

C. Aeby — *Sulla costituzione del fosfato di calcio delle ossa*, p. 474-476.

L'autore ha trovato che le ossa, oltre all'acido carbonico che va a costituire il carbonato di calce che vi si trova, contengono altro acido carbonico che entra nella

costituzione del fosfato di calcio, e che si elimina ad una temperatura inferiore al rosso, cioè ad una temperatura inferiore a quella di scomposizione del carbonato di calce; esse contengono inoltre dell'acqua basica. Questi due corpi sono eliminati al disotto del rosso e danno nascimento ad un fosfato la cui formola empirica è:

$$3(3CaO.P_2O_5)+CaO.$$

Lo smalto dei denti invece non contiene nè acqua basica nè acido carbonico, e può considerarsi come un fosfato neutro di calcio.

Jornal für praktische Chemie; nuov. ser. t. V, p. 308.

A. de Hemptinne — *Nuovo processo di concentrazione dell'acido solforico*, p. 476-477.

Nel 1844 Kuhlmann ha fatto vedere che l'acido solforico a 66° B. può essere bollito in vasi di piombo senza che questi siano notevolmente attaccati, quando si opera ad una bassa pressione (3 o 4 centim. di mercurio) poichè a questa pressione l'acido bolle già a 190-195°, mentre la temperatura alla quale l'acido solforico agisce sul piombo è di 200-205°.

L'autore ha messo in vigore questi principii, ed egli opera la concetrazione dell'acido solforico, sino a 66°, in vasi di piombo, senza ricorrere ai vasi di platino o di vetro. Il vuoto è prodotto dalla condensazione dello stesso vapore d'acqua che si produce, il quale passa per un refrigerante orizontale, poi per un serpentino, e va finalmente in un condensatore. In quanto ai dettagli di costruzione e di manipolazione, rimandiamo alla memoria originale. *Cronique de l'industrie,* p. 206.

Processo d'argentatura sopra tessuti e altre materie, p 477-478.

Si comincia dal preparare queste due soluzioni:

1° Calce caustica 2 parti, zucchero d' uva o di miele 5 parti; acido racemico (o gallico) 2 parti; acqua 650 parti.

2° Nitrato d'argento 20 parti; ammoniaca 20 parti. diluita con 650 parti d'acqua.

Per argentare la seta, la lana, ecc., si lavano, e s'immergono successivamente in soluzione di acido gallico, di nitrato di argento e finalmente nel miscuglio di parti eguali delle due soluzioni sopradette; poi si fanno bollire in una soluzione di cremon di tartaro, e si lavano.

Il vetro, il cristallo, ecc., debbono essere ben puliti con acqua, alcool, e poi s'introducono nel miscuglio.

I metalli si puliscono e si fregano con un miscuglio di cianuro potassico e polvere d'argento. Il ferro deve essere prima messo in una soluzione di solfato di rame.

Cronique de l'industrie, p. 62-1872, n° 8.

E. Monier — *Determinazione delle proporzioni di sostanze vegetali nelle acque potabili e insalubri,* p. 478.

A cc.500 d'acqua da saggiare, acidulata con cc.0,5 d'acido solforico, si versa poco a poco una soluzione titolata (al millesimo) di permanganato potassico, sino a colorazione persistente. L'ossidazione delle materie organiche è verso la fine molto lenta.

Comptes Rendus, t. LXXV, p. 839.

G. Davis — *Sopra nuove modificazioni al processo clorimetrico,* p. 478-479.

L'autore impiega una soluzione di gr.13,95 d' acido arsenioso in un litro; 10 cent. cubici di questa soluzione corrispondono a gr.0,1 di cloro.

Indi si sciolgono 5 gr. di cloruro di calce in 250 cent. cubici d'acqua, ed a 10 centimetri cubici del liquido arsenioso, addizionato di una goccia di solfato d' indaco, si versa la soluzione di cloruro di calce sino a scolorazione completa. Il numero di centimetri cubici impiegati della soluzione di cloruro di calce, diviso per 500, dà in centesimi la proporzione di cloro utile contenuta nel cloruro.

La glicerina essendo un buon solvente dell'acido arsenioso, si può disciogliere i

Digitized by Google

gr. 13,95 di quest'ultimo in gr. 40 di glicerina, e poi aggiungere acqua sino ad 1 litro.

Chimical News, t. XXVI, p. 25.

Baerle — *Sul lavamento della lana con vetro solubile neutro,* p. 479-480.

Si mette la lana per alcuni minuti in una soluzione di 1 parte di vetro solubile neutro in 40 di acqua a 50-57°, poi si sciacqua con acqua fredda o tiepida. Essa è allora intieramente bianca ed esente di odore.

Il vetro solubile neutro può essere anche economicamente impiegato nella liscivia domestica. *Bulletin de la Société d'encouragement,* n° 236.

Sul caoutchouc d'Australia (coorongite). p. 480.

S'incontra nel commercio, sotto il nome di coorongite, una sostanza proveniente d'Australia e che forma strati spessi che coprono la sabbia, e che presenta tutti i caratteri del caoutchouc ordinario.

Secondo le analisi di Bernay, ha la composizione d'un idrocarburo.

Naturforscher, 1872, n° 23.

N. Graeger — *Lacca di Parigi,* p. 480.

Si discioglie 1 parte di gomma-lacca in 3 a 4 p. di alcool a 92, si aggiunge acqua con che si separa una sostanza che si spreme, si lava con alcool a 67 centesimi e si aggiunge il liquido al precedente. Si distilla l'alcool, si secca il residuo, si ridiscioglie nel doppio del suo peso d'alcool assoluto, e si aromattizza questa soluzione con alcune gocce di essenza di spiga.

La sostanza che si separa dalla gomma-lacca costituisce un acido grasso, e si saponifica molto bene coi carbonati alcalini.

Deutsche Industrie-Zeitung, p. 336-1872.

Edme Bourgoin e Cl. Verne — *Sull'esistenza di un alcali organico nel boldo,* p. 481-483.

Le foglie del boldo (albero originario dal Chili ed appartenente al famiglia delle Monimiacee) contengono olio essenziale ed un alcali organico che gli autori indicano col nome di *boldina.*

Le foglie, polverizzate furono trattate con etere, al quale cedettero i prodotti volatili complessi, e poi con alcool contenente in soluzione acido tartrico.

Il liquido sciropposo ottenuto dalla svaporamento dell'alcool, fu lavato con etere, saturato con bicarbonato potassico, e spossato nuovamente con etere, il quale trasportò una sostanza avente tutte le reazioni degli alcaloidi e che è la boldina.

Questo modo di operare è piuttosto un metodo di ricerca che un metodo di estrazione; per estrarre quest'alcaloide gli autori fecoro così: fecero digerire le foglie grossolanamente polverizzate con acqua addizionata di acido acetico, svaporarono il liquido a bagno maria, lavarono con etere il residuo, neutralizzarono con bicarbonato potassico e finalmente estrassero l'alcaloide per mezzo dell'etere. Per purificarlo si scioglie nell'acido acetico e si precipita con ammoniaca; si ripete quest'operazione tante volte quanto è necessario.

La boldina è poco solubile nell'acqua alla quale comunica la reazione alcalina; è solubile nell'alcool, etere, cloroformio ed alcali caustici.

Gli acidi azotico e solforico concentrati la colorano in rosso, anche a freddo.

A. Scheurer-Kestner — *Nuove esperienze sulle cause di perdita del sodio nella preparazione della soda col processo Leblanc,* p. 483-487.

Allorchè si vuole ottenere una soda bruta porosa, si mette, nel miscuglio che deve essere trasformato in soda bruta un eccesso di carbonato di calce, il quale, verso la fine dell'operazione, insieme al carbone, produce uno sviluppo d'ossido di carbonio, e questo sviluppo gassoso dà porosità alla massa quando essa si è raffreddata; però le esperienze dell'autore mostrano che più grande è la quantità di carbonato di calcio che si mette, più aumenta la perdita del sodio allo stato di composto insolubile che contiene tutto il calcio e tutto l'acido carbonico ed una quantità considerevole di sodio.

Bisogna dunque impiegare un eccesso di calcare per assicurarsi della bianchezza

Digitized by Google

del prodotto, ma tanto limitato che è possibile, e bisogna pure che la temperatura della soda bruta in fusione sia sufficiente per operare la riduzione del carbonato di calcio col carbone, e produrre così lo sviluppo dall'ossido di carbonio.

A. Schuster — *Sullo spettro dell'azoto,* p. 491-492.

Secondo le esperienze di Pluecher e Hittorf confermate da G. Salet, l'azoto avrebbe due spettri: uno di strie o spettro primario, e l'altro di linee o spettro secondario. L'autore dimostra che l'azoto ha il solo *spettro delle linee*, e che quello delle strie appartiene ad un *ossido d'azoto.* Infatti introducendo un pezzetto di sodio ed azoto, preparato coi mezzi ordinarii, in un tubo. di Geissler, facendo il vuoto sino ad 1,5 o 2 millimetri, e facendo poscia passare la scintilla, si osserva lo spettro a strie; però riscaldando il sodio, che assorbe qualunque traccia di ossigeno, la luce emessa dal tubo diviene bianco bluastro, e si ottiene sempre lo spettro a linee.

Poggendorff's Annalen, t. CXLVII, p. 106, 1872, n° 9.

R. Boettger — *Azione di alcuni metalli sul ferricianuro potassico,* p. 492.

Il palladio, il tallio, il magnesio e l'arsenico hanno sul ferricianuro potassico in soluzione nell' acqua, ed alla temperatura ordinaria, la stessa azione dell' idrogeno nascente, cioè lo trasformano in ferrocianuro. Il platino, lo zinco, l' allumio, il cadmio, il rame, l'indio, il piombo, il cobalto, l' argento, il mercurio, lo stagno, il bismuto, l'antimonio, il tellurio, il manganese ed il ferro, sono invece senza azione.

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCVI, p. 155.

J. Williams — *Sulla guaranina,* p. 125-513.

Per estrarre l'alcaloide dal frutto del *Paulina sorbilis*, e che Stenhouse ha chiamato guaranina, l'autore raccomanda questo processo:

Si polverizza il frutto disseccato, si mescola col terzo del suo peso di calce idrata e si umetta con acqua; dopo due ore si secca e si tratta con benzina bollente la quale, filtrata e distillata, lascia un residuo che si tratta con acqua bollente. La soluzione acquosa, concentrata per evaporazione, dà dopo 24 ore la guaranina pura.

Questo alcaloide rassomiglia alla cafeina, ma è più solubile nell' acqua e meno amaro. *Chemical News,* t. XXVI, p. 97.

B. W. Richardson — *Sopra un nuovo anastesico, l'etere trietilico,* p. 51.

L'autore dà il nome di etere trietilico al liquido bollente a 145°, che si forma per l'azione dell'etilato di sodio sul cloroformio $CH(C_2H_5O)_3$.

La sua azione fisiologica è analoga a quella dell' alcool. Mescolato ad etere, produce effetti anastesici costanti. *Pharmaceutical Journal and Transactions.*

A. E. Dolbear — *Nuovo modo di preparazione del potassio,* p. 516.

L'autore ha preparato il solfuro potassico K_2S per l'azione dell' H_2S sulla potassa del commercio, ha mescolato questo solfuró con limatura di ferro, ed ha scaldato il miscuglio in una storta al rosso, raccogliendo i vapori nell' olio di nafta. Ottenne così una piccola quantità di potassio.

Egli propone questo processo come mezzo di preparazione del potassio e del sodio in grande. *Chemical News,* t. XXVI, p. 33.

Furstenau — *Falsificazione del bleu d'oltremare,* p. 516.

L'autore indica l'impiego del solfato di calcio cristallizzato e macinato per falsificare gli oltremari; però schiacciando l'oltremare sopra carta, si vede facilmente il solfato di calcio. *Dingler's polytechnisches Journal,* t. CCV, p. 130.

Sterry Hunt — *Decarburazione del ferro,* p. 516-517.

Il processo descritto dall'autore è quello di Tunner. Consiste nel disporre le sbarre di ghisa in una cassa con sabbia silicea, ed in modo che l'aria possa circolare tra esse, e nel scaldare al rosso per parecchie settimane. Allora la ghisa si trasforma, per l'azione dell'ossigeno dell'aria, in ferro malleabile.

Nel processo di Ellershausen abbiamo un esempio di due modi di decarburazione. In questo processo si scaldano, sul suolo di un forno, delle ferracce ottenute per mezzo di ghisa liquida e di minerale conquassato: esse si trasformano poco a poco

Digitized by Google

in ferro dolce, lasciando trasudare scorie liquide. In questo caso si crederebbe che solo l'ossido del minerale produce la decarburazione : ciò non è vero, poichè essa avviene anche completamente, quando la quantità di ossido è insufficiente.

Engineering and Mining Journal. Luglio 1872, p. 19.
Dingler's Polytechnisches Journal, t. CCV, p. 330.

F. Kessler — *Sul processo Bessemer*, p. 517-518.

L'autore ha analizzato il metallo del processo Bessemer a differenti fasi di fabbricazione; e ciò che distingue queste analisi da quelle fatte precedentemente del metallo di Bessemer, è che la quantità di carbonio aumenta dapprima relativamente, ed esso comincia ad ossidarsi quando una parte del silicio dispare. Il fosforo e il solfo diminuiscono sul principio, per aumentare in seguito.

Dingler's Polytechnisches Journal, t. CCV, p. 436.

J. Baynes Thompson — *Sul piroplatinaggio, processo per ricoprire i metalli d'uno strato d'un altro metallo, principalmente per argentare il ferro e l'acciajo*, p. 518-519.

Gli oggetti di ferro e d'acciajo sono sbarazzati delle materie grasse per una ebollizione in un alcali caustico; indi si fregano, sotto un filetto di soluzione di carbonato sodico, con una spazzola di fili d' acciajo, e si sospendono nella stessa soluzione; essa si fa attraversare dalla corrente di una forte pila, l' oggetto essendo al polo negativo, per sottometterlo all' azione dell' idrogeno nascente, che termina la pulitura della superficie. Poscia si trasporta l'oggetto nel bagno metallico, e quando il deposito dell'altro metallo si è effettuato, si porta in un forno acciocchè il metallo depositatosi, l'argento per esempio, penetri la superficie dell'oggeto.

Chemical News, t. XXVI, p. 660.

J. Baynes Thompson — *Sulla pirodoratura comparata alla doratura a mercurio*, p. 519-520.

La doratura a mercurio ha l'inconveniente di essere nociva alla salute degli operai, e dippiù questo metodo non può applicarsi in tutti i casi. Nella doratura galvanica lo strato d'oro non è molto duro.

La pirodoratura invece fornisce sempre buoni risultati, poichè si fa depositare l'oro per strati successivi, per mezzo della doratura galvanica, ed ogni strato si fa aderire per la calcinazione in forni appropriati. *Chemical News*, t. XXVI, p. 138.

Dav. Page e A. D. Keightley — *Sulla solubilità di alcuni sali di sodio e potassio e sulla densità di queste soluzioni*, p. 522-523.

Gli autori hanno determinato la solubilità dei cloruri di sodio e di potassio, come pure la densità di queste soluzioni essendocchè questi dati hanno una grande importanza per la fabbricazione del nitro per mezzo del nitrato sodico e cloruro potassico.

	Densità dei sali anidri a 15°,6 prese nell'	
	alcool assoluto	*essenza di terebentina*
NaCl	2,08	2,06
KCl	1,90	1,91
$NaAzO_3$	2,24	2,25
$KAzO_3$	2,06	2,06

Digitized by Google

Densità delle soluzioni per digestione a 15°,6

	DENSITA'	GRADI DI TWADDELL	SALE CONTENUTO IN 100 p.	100 PARTI D' ACQUA DISCIOLGONO	ACQUA NECESSARIA PER DISCIOGLIERE 1 P. DI SALE
NaCl	1,20403	40,8	26,34	35,76	2,79
KCl	1,17110	34,2	24,74	32,88	3,04
$NaAzO_3$	1,37815	75,6	45,71	84,21	1,18
$KAzO_3$	1,14123	28,2	20,66	26,04	3,84
K_2SO_4	1,17684	35,4	8,48	9,26	10,79

Densità delle soluzioni per digestione a 100° e raffreddamento a 15°,6

	DENSITA'	GRADI DI TWADDELL	SALE CONTENUTO IN 100 p.	100 PARTI D' ACQUA DISCIOLGONO	ACQUA NECESSARIA PER DISCIOGLIERE 1 P. DI SALE
NaCl	1,20693	41,4	26,61	36,26	2,75
KCl	1,17182	34,4	24,84	33,06	3,02
$NaAzO_3$	1,37843	75,7	45,85	84,69	1.18
$KAzO_3$	1,14225	28,5	20,82	26,30	3,80

Soluzioni miste sature a 15°,6.

MISCUGLIO DI	DENSITA'	100 P. D'ACQUA DISCIOLGONO	100 P. DI SOLUZIONE SATURA CONTENGONO
KCl+NaCl	1,23374	KCl . . . . . 9,62 NaCl 21,21	13,92 30,65
$KAzO_3$+$NaAzO_3$ . . .	1,47822	$KAzO_3$ . . . . 15,29 $NaAzO_3$ 41,39	34,53 91,16
$KAzO_3$+NaCl	1,33092	$KAzO_3$ . . . . 18,79 NaCl 23,03	32,32 39,57
KCl+NaCl+$KAzO_3$ . .	1,32974	KCl . . . . 0,82 NaCl . . . . 22,51 $KAzO_3$ 18,33	1,39 38,58 31,44
NaCl+$NaAzO_3$+$NaAzO_3$.	1,43863	NaCl . . . . 12,65 $NaAzO_3$ . . . . 25,68 $KAzO_3$ 13,83	26,44 53,68 28,92
K_2SO_4+NaCl.	1,24151	K_2SO_4 . . . . 4,99 NaCl 25,52	7,19 36,71
K_2SO_4+KCl+NaCl. . .	1,25042	K_2SO_4 . . . . 3,19 KCl . . . . 6,88 NaCl 21,88	4,69 10,11 32,15

Journal of the Chemical Society, t. X, p. 566-luglio 1872.

Digitized by Google

E. Feltz — *Azione dello zucchero cristallizzabile sul reattivo cuprotartrico di Barreswill,* p. 525.

L'autore ha constatato che lo zucchero di canna può anche ridurre la soluzione cuprotartrica, e questa riduzione sembra essere tanto più energica quanto più soda contiene il liquido. Il risultato è stato lo stesso con dello zucchero candito bianco ben cristallizzato. *Comptes Rendus,* t. LXXV, p. 960.

J. Salleron — *Nuovo colorimetro,* p. 525-527.

L'autore ha modificato il colorimetro di Honton - Labillardiere, in quanto che i due liquidi si comparano sotto lo stesso spessore ed illuminandoli della stessa maniera. La soluzione tipo, e la soluzione della materia colorante ad esaminare (fatte nelle stesse proporzioni), sono messe nei due tubi del colorimetro; indi si aggiunge dell'acqua, per mezzo di una burette, a quella soluzione che ha un colorito più intenso, e sino a che si ottiene l'identità delle tinte: il potere tintoriale del liquido è in ragione inversa delle cifre ottenute.

Moniteur de la teinture, n. 18-20 settembre 1872.

H. Perkin — *Sopra una materia colorante secondaria prodotta nella fabbricazione dell'alizarina artificiale,* p. 527.

In una nota precedente l'autore ha accennato a questa sostanza. Essa è difficilmente solubile nella maggiore parte dei solventi, e cristallizza dall'acido acetico in piccoli cristalli gialli. La sua formola $C_{14}H_8O_5$ è la stessa di quella della purpurina, ma le proprietà dei due corpi sono molto differenti.

Journal of the chemical Society, t. X, p. 659-agosto 1872

Applicazione su lana del bleu di Nicholson, p. 527-528.

Il bleu di Nicholson si distingue degli altri colori di anilina in ciò che non è il sale che è solubile nell'acqua, male la base. Quindi il miglior modo di tingere le lane è di impregnarle dapprima di una soluzione della base, e poi metterle in un bagno d'acido solforico. *Dingler's polytechnisches Journal,* t. CCIV, p. 512.

Colla liquida, p. 528.

Si ottiene una buona colla liquida sciogliendo la gelatina nell'etere nitrico; siccome essa non vi si scioglie molto non si ottiene mai una soluzione molto spessa. Si può aggiungervi piccoli pezzi di caoutchouc e si agita di tempo in tempo per parecchi giorni. *Neues Jahrbuch für Pharmacie,* t. XXXVII, p. 368.

E. Jungfleisch — *Sulle due benzine pentaclorurate,* p. 531-534.

Ladenburg ha negato l'esistenza di quella tra le due benzine pentaclorurate, indicata dall'autore colla lettera B, poichè facendo reagire il cloro secco sulla benzina monoclorurata sotto l'azione dei raggi solari, non l'ha ottenuto. L'autore presenta alla Società un campione di questa benzina pentaclorurata B, e fa osservare che Ladenburg non ha operato nelle condizioni precise indicate dall'autore, poichè invece d'impiegare cloro secco si è servito di cloro umido, e che dippiù non fa conoscere la quantità di materia sulla quale ha operato; questo dato è importantissimo poichè lo studio e la separazione d'una piccola quantità di miscuglio complesso ottenuto, è molto difficile.

L'autore pubblicherà tra qualche tempo la continuazione delle sue ricerche sulle benzine clorurate della seconda serie.

A. Petit — *Sul cloridrato di narceina,* p. 534-535.

La narceina dà con l'acido cloridrico, composti contenenti più o meno di quest'ultimo a secondo del metodo col quale questi composti sono stati ottenuti; però tutti in contatto d'un eccesso d'acqua si trasformano in questo: 10N,HCl.

La narceina è molto solubile nella potassa e nella ammoniaca, e si separa sotto forma di cristalli finissimi dalla sua soluzione in ammoniaca per l'evaporazione di questa base.

Secondo le esperienze dell'autore, alla temperatura ordinaria:

Digitized by Google

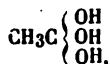
La narceina è solubile in	769	parti d'acqua.		
Narceina + HCl	»	»	277	» »
» + 2HCl	»	»	150	» »
» + 3HCl	»	»	130	» »
» + 4HCl	»	»	50	» »

E. Grimaux — *Sugli idrati degli acidi grassi monobasici*, p. 535-547.

Si sa che nel *glicol* e nella *glicerina*, gli ossidrili sono legati ad atomi di carbonio differenti. L'autore si domanda se possono esistere alcooli poliatomici nei quali i gruppi OH siano fissati allo stesso atomo di carbonio, ed avere p. e. un glicol isomero del glicol etilenico:

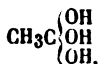
$$CH_3CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$$

o una glicerina così costituita:

$$CH_3C\begin{cases}OH\\OH\\OH.\end{cases}$$

Kekulé ha risoluto la quistione negativamente; ciononpertanto l'autore non accetta questa soluzione in un senso assolutamente rigoroso, sopratutto se si considera che l'idrato di cloral presenta, abbenchè poco stabile, i caratteri d'un vero glicol clorurato.

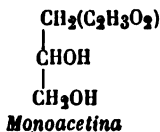
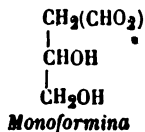
Questi corpi contenenti parecchi ossidrili attaccati allo stesso atomo di carbonio, possono costituire degli edificii più o meno stabili; ed a questa categoria appartengono anche, secondo l'autore, gl'idrati degli acidi grassi monobasici.

Difatti considerando i corpi saturi più semplici in cui tre gruppi OH siano fissati allo stesso atomo di carbonio, noi avremo:

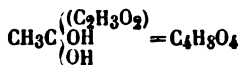
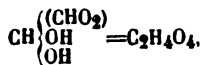
$$CH\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \qquad CH_3C\begin{cases}OH\\OH\\OH,\end{cases}$$

e queste glicerine per disidratazione dovrebbero dare: acido formico l'una ed acetico l'altra; ora, esistono realmente, abbenchè siano poco stabili, gl'idrati dell'acido formico, dell'acido acetico ed anche dell'acido valerico, ed essi si caratterizzano, come le glicerine, per la presenza di tre ossidrili. A queste glicerine, l'autore dà il nome di *carberine* per analogia colla parola *carbinol*.

Per fare meglio risaltare l'analogia tra queste carberine e la glicerina, l'autore fa osservare che, come esistono un etere monoformico ed un etere monoacetico della glicerina:

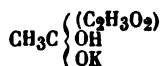
$$\begin{array}{c}CH_2(CHO_2)\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{array} \qquad \begin{array}{c}CH_2(C_2H_3O_2)\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{array}$$

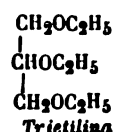
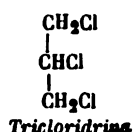
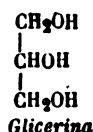
Monoformina — *Monoacetina*

esistono pure gli eteri formico ed acetico della formil-carberina e dell'acetil-carberina:

$$CH\begin{cases}(CHO_2)\\OH\\OH\end{cases}=C_2H_4O_4, \qquad CH_3C\begin{cases}(C_2H_3O_2)\\OH\\OH\end{cases}=C_4H_8O_4$$

Digitized by Google

che sono precisamente l'acido diformico e l'acido diacetico, dei quali egli ammette la esistenza, fondandosi sulle densità di vapori degli acidi acetico e formico normali prese a bassa temperatura.

Dopo queste considerazioni l'autore spiega l'esistenza dei sali acidi forniti dagli acidi monobasici e i metalli monoatomici, e di cui il tipo è il biacetato di potassio descritto da Melsens; questo biacetato risulterebbe infatti dalla sostituzione di un atomo di potassio ad un atomo d'idrogeno dell'acido diacetico:

$$CH_3C\left\{\begin{array}{l}(C_2H_3O_2)\\ OH\\ OK\end{array}\right.$$

L'autore infine fa osservare che come alla glicerina ordinaria corrisponde una tricloridrina ed una trietilina :

Glicerina	Tricloridrina	Trietilina
CH_2OH	CH_2Cl	$CH_2OC_2H_5$
$CHOH$	$CHCl$	$CHOC_2H_5$
CH_2OH	CH_2Cl	$CH_2OC_2H_5$

così pure alla formil-carberina $CH(OH)_3$ corrispondono una tricloridrina $CHCl_3$ (cloroformio), ed una trietilina $CH(OC_2H_5)_3$ o sottoformiato d'etile (etere di Kay); ed alla acetilcarberina corrispondono una tricloridrina CH_3CCl_3 (cloruro d'etile biclorurato) ed una trietilina $CH_3C(OC_2H_5)_3$.

Gli idrati degli acidi grassi monobasici, almeno pei primi termini della serie, sono dunque, secondo l'autore, delle glicerine poco stabili, ed inoltre ad uno stesso atomo di carbonio possono fissarsi parecchi gruppi OH.

R. Sachsse — *Dosamento dell'asparagina*, p. 550-552.

Questo processo si fonda sul fatto che l'asparagina bollita per qualche tempo con dell'acido cloridrico si trasforma in acido aspartico ed ammoniaca, e che il primo, come l'asparagina stessa, non è attaccato alla temperatura ordinaria dalla lisciva di soda bromurata. Applicando dunque il metodo di Knop (*Répertoire de chemie pure*, t. II, p. 262) ad una soluzione di asparegina bollita con acido cloridrico, si sviluppa solo l'azoto proveniente dall'ammoniaca che si è formata.

Journal für praktische Chemie, nuov. serie, t. VI, p. 118.

H. Tamm — *Metallurgia del manganese e suo saggio metallurgico*, p. 552-555.

Preparazione di flussi pel trattamento dei minerali di manganese. L'autore impiega due flussi :

1° un flusso bianco composto di

Vetro polverizzato	63,0
Calce caustica	18,5
Spato fluore	18,5
	100,00

2° un flusso nero contenente:

Flusso n. 1	61,5
MnO_2 naturale	35,0
Carbone molto diviso	3,5
	100,00

Digitized by Google

Si fondono, in appositi crogiuoli, 34 parti del flusso bianco, 5,5 del seguente e 60,5 di pirolussite. Si ottengono così p. 17,5 di manganese bruto ed una scoria d'un tal verde oliva e che costituisce un eccellente fondente (n° 3).

Per purificare il manganese così ottenuto, il miglior metodo è di fonderlo con carbonato di manganese. *Chemical News,* t. XXVI, p. 111.

Fred. Ransome — *Pietre artificiali,* p. 555-556.

L'autore ha modificato così il suo precedente processo: si comprime, dentro delle stampe, silice ad infusorii (solubile nella soda), con del silicato potassico o sodico, calce, sabbia, allumina, ecc., il tutto meseolato intimamente. In seguito alla formazione del silicato di calce, il prodotto si trasforma in una massa compatta, resistente a grande pressione ed agli agenti atmosferici e capace di pulitura.

L'autore dà il nome di *apoenite* alle pietre preparate con questo processo.

Deutsche Industrie Zeitung, 1872, p. 425.

Gaffard — *Conservazione delle uova,* p. 556.

Si tengono le uova fresche, per trenta a quaranta minuti, in una soluzione di 1 kil. di allume in 5 kil. d'acqua alla temperatura di 45-50°; indi si mettono a gocciolare, s'immergono per dieci o quindici secondi, nella soluzione di allume bollente, e finalmente, quando si sono raffreddati, si conservano tra cotone, segatura di legno, ecc.

Secondo l'autore le uova così preparate possono conservarsi per un intiero anno.

Bullettin de la Societé d'Encouragement, t. XVIII, 2ª ser. novembre 1872.

M. Fileti.

Comptes Rendus de l'Academie des Sciences

1872, t. LXXV, dal N° 16 al N° 26.

Th. Du Moncel — *Azione del carbone in polvere ammucchiato attorno gli elettrodi negativi nelle pile a carbone,* p. 876-879.

È noto che si accresce la potenza di una pila a carbone quando si addossa al suo elettrodo negativo del carbone in polvere; ora l'A. volendo spiegarsi la causa che produce con sì vantaggioso risultato, ha fatto alcune esperienze, che gli mostrarono essere l'azione del carbone tritato esattamente simile a quella prodotta dal platinaggio del platino nella pila di Smée, nella quale non si fa che aumentare moltissimo la polarità elettronegativa di questo corpo, o, se vuolsi, la sua polarità positiva in rapporto al circuito esterno.

Avendo constatato che il carbone di storta può in date condizioni, sviluppare una forza elettromotrice variabile coi singuli pezzi, ma ch'è quasi costante per ciascuno di essi, purchè non se ne mutino le condizioni fisiche, l'A. cominciò le sue ricerche classificando i carboni di cui poteva disporre secondo il loro potere elettromotore; ne scelse poi due i più elettropositvi ed altri due i più elettronegativi, e, trituratili, ne fece delle distinte poltiglie, e fu provato che quella fatta coi primi possedeva una polarità positiva da dare con l'altra una deviazione di 83 gradi.

Chiameremo A B li due carboni serventi di elettrolidi; immersi nell'acqua, ne risulta una corrente differenziale di 25 a 30°: è quello A che mostra una polarità positiva in relazione all'altro.

L'A. ha esperimentato così:

1° Lasciato a posto il carbone B, ha accompagnato all'altro A la polvere positiva, ed inversamente;

Digitized by Google

2° Ha fatto l'istesso con la polvere negativa.

Ed ha potuto osservare:

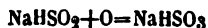
« Che la mistura di carbone, ammucchiata attorno d'un elettrodo della stessa materia, ha per effetto, al momento del suo impiego, di rendere negativo il carbone se è positivo, o di accrescerne la polarità negativa se la possiede già; ma, dopo circa un quarto d'ora, a quest'effetto ne succede un' altro in senso inverso, ed allora il carbone diviene fortemente positivo se è negativo, od ancora più positivo s'egli ha già questa polarità; intendendosi per polarità positiva quella che fornisce al circuito esteriore l'elettricità positiva. Questo effetto è generale, qualunque siasi la polarità della polvere, e dura qualche tempo anche dopo che la polvere non circonda più il carbone. Si comprende facilmente, dopo ciò, perchè le pile il di cui carbone è circondato di polvere della stessa sostanza hanno una forza elettromotrice superiore ».

Fu visto che non conviene usare polvere di carbone molto fina; dappoichè opponendo questo, molto più di quella grossolana, secondo Leclanchè, una maggiore resistenza alla trasmissione della corrente, gli effetti della polarizzazione si porterebbero piuttosto sulla lamina di carbone che sopra essa. Egli è possibile adunque che una parte dei vantaggi notati debbonsi a questo: che il carbone pesto, costituendo attorno dell' elettrodo una grande superficie conduttrice, diminuisca la resistenza della pila e gli effetti della sua polarizzazione.

L'esperienze furono fatte con un galvanometro avente 30000 spire e quindi sensibilissimo.

Schuetzenberger e Gerardin—*Nuovo processo di dosamento dell'ossigeno libero,* p. 879-881.

Questo nuovo processo è fondato sopra alcune proprietà dell' idrosolfito di soda, dovute alla sua grandissima avidità per l'ossigeno. È noto infatti ch'esso vi si combina rapidamente, trasformandosi in bisolfito:

$$NaHSO_2+O=NaHSO_3$$

e che scolora, conseguentemente, alcune sostanze, p. es. il bleu di anilina solubile di Coupier, e la soluzione ammoniacale di solfato di rame; le quali soluzioni, e la seconda purchè fatta con un grande eccesso d'ammoniaca, non sono alterate dal solfito e dal bisolfito che si formano.

A causa della facilissima alterabilità dell' idrosolfito deve operarsi nel seguente modo.

Una mezza ora prima di cominciare l'analisi, si riempie per tre quarti, con acqua, un fiascetto di 60 a 100 grammi contenente una spirale fatta con una foglia di zinco e più ancora qualche granello dell'istesso metallo; si aggiungono 10 c.c. di una soluzione di bisolfito a 20 gradi Baume, si riempie con acqua, e si tura con un tappo di *caoutchouc*, agitando parecchie volte. Dopo un venti minuti la soluzione è pronta.

Dall'altra parte, si versano in una piccola provetta a piede 20 cc. di una soluzione di solfato ramico fortemente ammoniacale, e fatta in modo che 10 cc. di essa corrispondono, rapporto all'azione sull'idrosolfito, ad 1 cc. di ossigeno, e si copre con uno straticello d'olio; in un boccale poi a larga apertura, si mette un litro dell' aqua da analizzare, e si copre parimente con olio, dopo averla colorata leggermente in bleu chiaro, con qualche goccia di soluzione di bleu Coupier. Versato l' idrosolfito in una pipetta graduata, si lascia prima colare a poco a poco nella soluzione ramica, agitando lievemente con una bacchetta, fino a scoloramento; si fa l' istesso con l'aqua; ma bisogna aver cura, sì nell'uno che nell'altro caso, di lavorare con la punta della pipetta immersa sotto lo strato oleoso.

Chiamando a e b le quantità impiegate della soluzione d'idrosolfito.

$$x=\frac{b\times 2}{a}$$

Digitized by Google

sarà il volume in cc. dell'ossigeno sciolto nell'acqua. Dalla quantità b bisogna prima sottrarre il volume della soluzione necessaria a scolorare il bleu impiegato, e che può determinarsi molto approssimativamente una volta per sempre.

A. Petit — *Sulle sostanze antifermentescibili*, p. 881-883.

L'importanza, dal punto di vista medicinale, delle recenti comunicazioni di Dumas, Rabuteau e Papillan, sul borato e il silicato di soda, mi spinse a ripetere le loro esperienze, ma in condizioni particolari, che mi permetteranno, lo spero, di piantare una scala graduata delle sostanze antifermentescibili, fondata sopra numerose esperienze, che datano da molti anni.

I liquidi sopra i quali esperimento contengono 50 gr. di zucchero di canna per litro, e la quantità di fermento (gr.0,50 di lievito di Olanda per. 10 cc.) è sufficiente per stabilire in qualche minuto, una fermentazione regolare. È a tale miscuglio che aggiungo i sali, onde studiare la loro azione sulla fermentazione.

Nelle citate condizioni, il silicato e sopratutto il borato di soda non mi è parso dotato di proprietà antifermentescibili particolari. Con una soluzione a 1 p. 0/0 di silicato di soda, il liquido si è colorato in giallo in seguito all' azione sul lievito dell'alcalinità del silicato. Abbisogna un'ora perchè la fermentazione si stabilisse; ma, cominciata, è stata rapida e regolarissima. Quanto alla soluzione ad 1 per 0/0 di borato di soda, ha fermentato tanto rapidamente, quanto il liquido che non ne fu addizionato.

Quella di solfato di protossido di ferro, sempre a 1 per 0/0, fermenta lentamente e regolarmente. La soluzione di solfato di rame à cominciato a fermentare, ma la fermentazione si è arrestata.

L'essenza di terebentina, l' acido tartrico e solforico, la polvere di senape, il fosforo, il creosoto in piccola dose, non mostrano azione veruna.

L'acido arsenioso rallenta la fermentazione, che non pertanto continua regolarmente. L'acido ossalico a $1/300$ la rallenta notabilmente.

A dosi eguali, l' acido acetico mi è sembrato più antifermentescibile degli acidi minerali.

Io ho fatto interamente fermentare un liquido alcoolico a 25 per 0/0, e una soluzione contenente il 5 per 0/0 di glicerina e l'uno per 0/0 d'acido succinico.

I corpi che mi sembrarono i più antifermentescibili sono il $HgCl_2$ e soprattutto il biossido di mercurio. Una soluzione a 1 per 0/0 di sublimato, agitata con il lievito, non precipitò più con H_2S; il metallo si è combinato con l' albumina. L' ossido di mercurio in dose minore gode di un'azione ancora più energica. In un tubo in piena fermentazione, basta mettere $1/2$ per 0/0 di ossido giallo, e questa s'arresta immantinente.

I solfiti non arrestano la fermentazione; essi vengono trasformati in solfati. Una soluzione contenente 1 per 0/0 di solfito di soda, il 5 di zucchero di canna ed il 2 di lievito di Olanda, ha dàto i seguenti risultati calcolando i solfati con un liquido jodato in presenza della salda d' amido; la fermentazione si faceva in un fiasco ermeticamente chiuso, e il tubo di sviluppo immergeva nell'acqua:

10 c.c. esigono prima della fermentazione . . . cc.16,4
di liquido jodato.
10 cc. » dopo decomposizione di $1/7$ di zucchero cc.6 liq. jod.
10 cc. » dopo decomposiz. di $2/3$ di zucchero cc.2 liq. jod.

Si vede che la trasformazione dei solfiti in solfati non si fa avanti la fermentazione ma durante, e progressivamente.

Mi riserbo di dare in appresso tutti i particolari di quest'esperienze, come anche di quelle che mi permisero di formulare le considerazioni teoretiche sulla fermentazione, pubblicate nel mio lavoro: *Teoria nuova della fermentazione alcoolica.*

Digitized by Google

Pasteur — *Osservazioni alle due note pubblicate da Fremy nei* Comptes Rendus *della seduta del* 7 *ottobre*, p. 900-901.

Fremy ha detto che i fatti nuovi pubblicati or ora da me : Appoggiamo le sue idee sulla generazione dei fermenti; che sono una splendida conferma della teoria che egli sostiene, e che essi distruggono interamente la mia; ma non lo dimostra. Io gli domando, se la pensa ancora dell'istesso modo dopo la lettura delle mie memorie; e ad ogni buon fine aggiungo che, per la nostra quistione, le mie esperienze possono riassumersi come segue: il succo torbido dall' interiore di un acino di uva, messo nel mosto cotto, non ne provoca la fermentazione. L' acqua di lavacro della superficie degli acini d'uva fa, al contrario, fermentare questo mosto con produzione di cellule di lievito, il quale effetto non ha più luogo, facendo, prima di versarla nel mosto, bollire l'acqua di lavacro.

Io metto degli acini di uva nelle stesse condizioni di vita delle cellule del lievito, e le cellule interiori dei primi si comportano come queste ultime verso lo zucchero, senza però che queste cellule degli acini producano quelle del lievito.

Adunque in nessun caso il succo di uva può generare da sè stesso delle cellule del lievito; queste cellule vengono dall'esterno. Le mie esperienze distruggono le due teorie sulla fermentazione sostenute da Fremy, cioè quella della trasformazione delle materie albuminoidi in cellule del lievito in contatto dell'ossigeno dell'aria, e l'altra che ammette la generazione delle cellule del lievito per mezzo delle cellule delle frutta.

E. Feltz — *Azione dello zucchero cristallizzabile sul reattivo cuprotartrico di Barreswile* p. 960-962.

L'A. ci dice:

Cercando di calcolare delle tracce di glucoso in alcune soluzioni di zucchero cristallizzabile (di canna), ho potuto constatare che anche quest'ultimo riduce il liquore cuprotartrico.

Infatti:

1° 10 cc. di liquore cuprico, preparato col metodo di Violette, addizionati di 20 cc. di acqua contenente 6 gr. di zucchero raffinato, dopo 20 minuti di ebbollizione, tutto il rame si è precipitato ed il colore della soluzione di bleu si è mutato in giallo intenso.

2° Facendo bollire il reattivo solo non dà precipitato.

3° La soluzione zuccherata, scaldata alla ebollizione in presenza di un eccesso di calce, non si colora, come avrebbe dovuto avvenire se contenesse dello zucchero guasto in quantità notabile. La soluzione, precedentemente trattata con CO_2, riduce il liquore cuprico esattamente come nell'esperienza 1°.

Le citate esperienze furono ripetute con varie qualità di zucchero, raffinanto, candito, ecc., usando il reattivo di Barreswil preparato con sostanze purificate e secondo il metodo di Violette, o meglio col tartrato neutro di soda e grande eccesso d' alcali, e l'A. ha potuto concludere che:

Pare fuor di dubbio che lo zucchero cristallizzabile riduce il liquore cuprico sotto l'influenza di un eccesso di alcali. La determinazione sì frequente del glucoso, in un miscuglio dei due zuccheri, non è dunque che di una esattezza relativa e diviene completamente inesatta trattandosi di cercare tracce di glucoso in presenza di grande quantità di zucchero cristallizzabile. Il Dr. Scheibler aveva già annunziato nel 1869, come probabile questo fatto.

E. Fremy — *Ricerche sulle fermentazioni ; risposta ad una quistione fatta da Pasteur nella scorsa seduta*, p. 973-080.

Gli risponde che:

Dopo aver letto la nota di Pasteur, persiste più che mai nella opinione che ha emesso nella seduta del 7 ottobre corrente.

Le ragioni che l'A. adduce possono riassumersi così:

Digitized by Google

1. Perchè l'azione distruttiva della polvere attaccata all'uva è un fatto già noto: non essendo che un caso particolare dell'azione dei corpuscoli atmosferici.

2. Perchè, da un lato la descrizione poco dettagliata dell'esperienze di Pasteur, e dall'altro quelle fatte dall'A. lo portano a credere che, la fermentazione del succo estratto da un acino d'uva non fu constatata, non perchè questo liquido non aveva ricevuto l'influenza dei germi atmosferici, ma perchè il succo era in troppo piccola quantità ed in condizioni che la fermentazione alcoolica non poteva prodursi.

3. Le osservazioni provanti che le frutta, anche in una atmosfera di CO_2 o di altro gaś asfissiante od inerte, fermentano sempre producendo alcool, sono interamente conformi alle sue; e nota anzi che in un saggio fatto sopra ciliege, uva, ecc. grazie alla trasparenza della loro pellicola fu possibile osservare, nell'interno delle loro cellule, bolle d'acido carbonico: prova evidente della fermentazione intercellulare e dell'azione dei fermenti nell'interno del tessuto utricolare.

L'A. passa quindi a confutare la teoria del Pasteur, ammettente che son le cellule esse stesse che, in presenza dell'acido carbonico, funzionano in modo simile ai fermenti, ma che il fenomeno non costituisce una vera fermentazione; ed aggiunge, concludendo, che la fermentazione delle frutta, nelle condizioni citate, deve spiegarsi così:

« Finchè essi si trovano in una atmosfera ossigenata, all'aria, vivono, respirano e non fermentano; trasformano, è vero, l'ossigeno in acido carbonico, ma questo gas essendo continuamente rimpiazzato, la decomposizione non si produce; ma allorquando vengono mantenuti nell'acido carbonico, la respirazione normale non può più effettuarsi, ed allora comincia il lavoro della decomposizione, le cellule creano dei fermenti, e la loro presenza s'annunzia per la formazione dell'alcool.

In ultimo l'autore trascrive, per sommi capi, la lunga serie delle sue esperienze.

Pasteur — *Osservazioni verbali alla precedente memoria,* p. 981-984.

Ricordando che la presente polemica è nata per iniziativa di Fremy, aggiunge che nella lunga memoria dello stesso non trova alcun fatto nuovo, ma solamente affermazioni o negazioni senza prove; riassume poi la quistione, cita le sue esperienze, e nega che la fermentazione non sia possibile per piccole quantità di materia, appoggiandosi al fatto che una goccia dell'acqua di lavacro provoca la fermentazione.

Fa alcune altre considerazioni, che gli permettono ripetere che in verun caso, la materia albuminosa del succo dell'uva o le cellule di questo frutto generano cellule del lievito.

Fremy — *Seconda risposta a Pasteur,* p. 984-986.

Sostiene ch'è impossibile determinare una fermentazione alcoolica apprezzabile in una sola goccia di succo di uva; che la fermentazione dopo forte squassamento in presenza dell'aria è dovuta alla muffa che va a formarsi; che le cellule del lievito non possono presentarsi sempre cogli stessi caratteri, dovendo passare per stadi intermediari, e quindi facilmente possono qualche volta sfuggire all'osservatore; infine, che la definizione delle fermentazioni non riposa sulla forma, vita e sviluppo dei fermenti che appariscono nel mezzo fermentescibile, ma bensì sui prodotti della fermentazione.

Pasteur — *Dichiara non aver altro da aggiungere alla risposta già data,* p. 987.

A. Trécul — *Nota sull'origine dei lieviti,* p. 987-989.

Secondo l'A. alle esperienze di Pasteur bisogna dare un'altra interpretazione. Noi tradurremo più sotto la risposta di Pasteur, nella quale è compendiata la presente memomia.

Pasteur — *Risposta a Trécul,* p. 987-989.

Ecco la traduzione:

Trécul ci dice, ipoteticamente, che forse la goccia del succo dell'acino di uva che io metto nel mosto non ha più la vita necessaria per trasformarsi in cellule del lie-

vito. Io osservo che ne ha certamente tanta, quanto il succo degli acini schiacciati e tritati.

Trécul riviene, poi, sopra una delle mie osservazioni pubblicate nel 1862, la quale dimostra che non può ammettersi che il *lievito* sia spontaneo o che nasca da bactériums, due delle opinioni di Trécul. La mia osservazione prova, e ne garentisco l'esattezza, 1° che il lievito dell'uva non proviene da bactériums, perchè questo succo è affatto improprio a dare nascimento ad essi, ed il lievito, al contrario, vi appare benissimo; 2° che non può sostenersi che il lievito dell'uva nasca spontaneamente dalla materia albuminosa disciolta, perchè allora bisognerebbe avere delle cellule del lievito di varia statura, d'appena apprezzabili fino a volume ordinario, ciò che non è. Il lievito appare con la sua grossezza, ed al disotto non vi sono che piccole gemme staccate dalle più grosse cellule, ma giammai grossezze intermedie fra queste gemme e la dimensione dei primi corpi visibili.

Is. Pierre e Ed. Puchot — *Nuovi studj sull'acido valerianico e sulla sua preparazione in grande,* p. 1005-1006. (Estratto degli autori).

Traduciamo:

Gli autori hanno riassunto così i principali risultati del loro lavoro; per ciò che concerne l'acido valerianico:

1° L'acido ottenuto dall'ossidazione dell'alcool amilico, portato al suo massimo di concentrazione, bolle regolarmente a 178°, sotto la pressione normale di 760mm.

2° Egli ha per densità.

A 0°,00	0,9470
54,65	0,8972
99,90	0,8542
147,50	0,8095

3° E contiene un'equivalente d'acqua che la distillazione sola non può fargli perdere.

4° In presenza dell'acqua in eccesso, costituisce un miscuglio bollente assai regolarmente fra 99°,8 e 100°, fornendo dei vapori che, condensandosi, formano due strati distinti, di cui la parte inferiore, è una soluzione acquosa di acido valerianico, e l'altra, superiore, dell'acido idrato.

5° Il rapporto di questi due strati, in volume, è costante e come 23 : 77 ovvero eguale 0,3, fintanto che resta nella storta un miscuglio suscettibile di separarsi in due strati distinti dopo qualche minuto di riposo.

6° L'acido valerianico devia il piano di polarizzazione della luce nello stesso senso dello zucchero cristallizzato, mentre che l'alcool amilico lo devia in senso inverso (1).

7° Il valerianato butilico lo devia nello stesso senso dello zucchero, ma meno dell'acido.

8° Ma è sopratutto il valerianato amilico che esercita questa azione, nello stesso senso, con più intensità. Questa deviazione equivale, per questo composto, a quella di una soluzione di zucchero a 6,6 p. 0/0.

Is. Pierre e Ed. Puchot — *Nuovi studj sull' acido butirico.* (Estratto degli autori) p. 1007-1007.

Dai fatti pubblicati nella nostra memoria risulta che l' acido butirico ottenuto per ossidazione dell'alcool butirico puro di fermentazione possiede, fra le altre proprietà, le seguenti:

Portato al suo massimo di concentrazione, contiene un eq. di acqua, con la quale distilla regolarmente a 155°,5, sotto la pressione di 760mm.

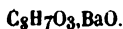
(1) *La presenza dell'acqua in soluzione nell' alcool puro ha per effetto di aumentare il suo potere rotatorio di una maniera assai notevole, di un terzo circa.*

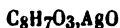
Digitized by Google

Ha per densità:

A	0°	0,9697
	52,6	0,9160
	99,8	0,8665
	139,8	0,8220

Non esercita azione sensibile sulla luce polarizzata.
Il butirato di barite secco ha per composizione:

$$C_8H_7O_3,BaO.$$

Quello di argento è anitro ed ha per formola:

$$C_8H_7O_3,AgO$$

Il butirato etilico bolle a 113°, sotta la pressione normale; egli ha per densita:

A	0°	0,890
	18,8	0,871
	55,6	0,831
	100,1	0,7794

Il butirato metilico bolle a 93°, sotto la pressione 760mm.; la sua densità è

A	0°,00	0,9056
	38,65	0,8625
	78,60	0,8150

Questi due ultimi liquidi seguono sensibilmente la stessa legge di contrazione, prendendo per termine di paragone il loro volume rispettivo alla temperatura della loro ebollizione.

H. Debray — *Nota sulla porpora di Cassius*, p. 1025-1027.

L'A. dopo avere citate le varie opinioni sulla costituzione della porpora di Cassius, ci dice:

Io la considero come una lacca di acido stannico (o metastannico), colorata dall'oro polveroso; la materia colorante di questa lacca è divenuta allora insolubile nel suo solvente ordinario, il mercurio, come i colori di buona tinta, nella tintura ordinaria, resistono all'acqua in seguito alla loro unione con la fibra dei tissuti o coi mordenti. Le esperienze e le spiegazioni che seguono giustificheranno completamente questa nuova maniera di considerarla.

1° Facendo bollire una soluzione di tricloruro di stagno e di acetato di soda, si precipita il biossido; si aggiunga poi, al liquido ancora caldo, del cloruro di oro e dell'ossalato di potassa, l'oro verrà ridotto immediatamente, e la maggior parte si precipiterà sull'ossido di stagno, il quale acquista il colore ordinario della porpora di Cassius.

2° Aggiungendo al cloruro di oro saturato con acetato di soda dell'allumina gelatinosa e poi, dopo scaldamento, un poco di ossalato potassico, può aversi una colorazione affatto simile alla precedente.

Queste due lacche non perdono il loro colore agitate, in sospensione nell' acqua, parecchie ore con mercurio. Si noti che il processo ordinario di preparazione della porpora di Cassius non differisce dal precedente che in questo: che l' ossido e la

Digitized by Google

materia colorante sono precipitate nell'istesso tempo, ciò che è evidentemente preferibile, riguardo alla bontà della tinta ed alla non azione del mercurio.

L'A. fa osservare che la porpora di Cassius scaldata o meglio ancora seccata non è più solubile nell'ammoniaca, val quanto dire che si comporta in modo affatto simile all'ossido di stangno; ed inoltre, che la soluzione lascia depositare dell'oro metallico, mentre l'ossido di stagno resta sciolto, il quale fatto può difficilmente spiegarsi ammettendo l'oro allo stato di ossido, dappoichè dall'azione dell'ammoniaca sugli ossidi dei metalli preziosi si hanno sempre dei prodotti più o meno complessi, ma non il metallo ridotto.

Conclude con quest'altra osservazione:

Mercadieu ha osservato che, nel saggio dei metalli preziosi, si ottiene una sostanza molto simile alla porpora di Cassius, quando si scioglie nell'acido azotico dell'argento contenente un poco di stagno e di oro; e siccome l'oro è inossidabile dell'acido azotico, egli ne conclude che si trova allo stato metallico nella porpora. Gay-Lussac ha sostenuto la stessa cosa, ma la loro porpora non essendo solubile nell'ammoniaca, resterebbe a dimostrare, se non l'identità, almeno l'*isomeria* che Gay-Lussac inclinava ad ammettere fra le due sostanze.

Può dimostrarsi che la differenza che esiste fra la porpora di Cassius e l'altra dei saggiatori è solo quella che risulta dalle condizioni differenti nelle quali il biossido di stagno si è formato: l'ossido di stagno otteuuto dall'ossidazione del metallo a caldo è insolubile nell'ammoniaca; avviene lo stesso con la sua lacca; ma se si attacca ad un dolce calore una lega di argento, oro e stagno si avrà un residuo porporino solubile nell'ammoniaca. Anche l'ossido di stagno, ottenuto nelle stesse condizioni, è solubile in essa.

H. Violette — *Fusione del platino,* p. 1027 1029.

L'A. dirige una raffineria di nitro a Lilla e vi ha fatto costruire un buon fornello a vento alla base di un grande cammino, già esistente e che descrive. La disposizione del fabbricato gli permette avere temperature molto alte; ha fatte alcune esperienze e, fra l'altre, quella di fondere 50 gr. di platino in un crogiuolo di carbone di storta messo dentro altro di Hesse.

Nei Comptes Rendus si legge questa nota:

Il platino non avrà preso in questa esperienza tracce di carbone, silicio, od anche solfo, che avranno abbassato il suo punto di fusione? (Dumas).

Babateau—*Ricerche chimiche sulle foglie dello Eucalyptus globulus,* p. 1031-1032.

Dal fatto che tanto una tintura alcoolica quanto una decozione acquosa fatte con le foglie dell'Eelleucalyptus non danno reazione col joduro di potassio jodurato e coll'acido fosfomolibdico, l'A. ne conchiude che nelle foglie stesse non esiste alcaloide veruno.

Pasteur — *Nota sulla produzione dell'alcool dalle frutta,* p. 1054-1056.

Ricorda e riassume due memorie già pubblicate da Lechartier e Bellamy nel 1869 e nelle quali si parla della fermentazione delle frutta.

Pasteur — *Sopra un'asserzione di Fremy pubblicata nell' ultimo Compte Rendu*, p. 1056-1058.

Confuta l'asserzione ch'è quasi impossibile di determinare una fermentazione alcoolica apprezzabile in una sola goccia di succo di uva, e comunica come controprova la seguente esperienza:

Preso un grappolo di uva l'ho schiacciato in un mortajo e poi introdotto separatamente in una serie di bollicine una sola goccia del succo. Le bollicine, piene a metà, e chiuse alla lampada, furono scaldate a 20°. Tutte, dopo quarantotto ore, erano in piena fermentazione alcoolica e mostravano al microscopio delle cellule del lievito in numero incalcolabile. Il succo di altri grappoli trattati in modo simile ha sempre dato identici risultati. Puossi moltiplicare all' infinito il numero delle bolle, tutte offrono i più manifesti indizii della fermentazione.

Digitized by Google

Si può mettere la goccia di succo in una grande quantità di mosto cotto, il risultato è lo stesso: tutta la massa fermenta poco a poco.

Dimostra inoltre che egli non à giammai negato la produzione dei fermenti per mezzo della muffa, ma che anzi ne ha mostrato la possibilità.

Fremy — *Osservazioni verbali*, p. 1058-1062.

Pasteur — *Risposta a Fremy*, p. 1062-1063.

Prega l'Accademia di nominare una Commissione, che possa verificare la esattezza delle sue esperienze, che egli riassume.

Fremy *Risponde a Pasteur*, p. 1063-1065.

Propone d'intraprendere delle esperienze in comune, con Pasteur e Trécul, e domanda che la discussione proceda in tutta libertà.

Dumas, p. 1065.

Fa alcune osservazioni sulla domanda di Pasteur e la risposta di Fremy.

Wurtz, p. 1065.

Appoggia la domanda di Pasteur.

Pasteur, p. 1066.

Rinnova la sua domanda ed aggiunge qualche altra osservazione.

Fouqué — *Nuovi processi di analisi mediata delle roccie e loro applicazione alle lave dell'ultima eruzione di Santorino*, p. 1089-1091.

È l'estratto di una sua memoria, nella quale propone l'uso di un' elettro calamita onde liberare le roccie, già triturate, di tutti gli elementi ferruginosi; e l'acido fluoridrico concentrato, che scioglie solo la parte vetrosa ed i feldespati della roccia, lasciando una polvere composta di ferro ossidulato, pirossene e peridoto.

De Wissocq — *Considerazione sulla utilità del solfuro di calcio e dello idrogeno solforato*, p. 1092.

Secondo l'autore, il solfuro di calcio sotterrato presso le viti dovrebbe distruggere il Phylloxera, producendo dell'acido solfidrico, grazie all'umidità del suolo ed al lento sviluppo di acido carbonico; dovrebbe inoltre ammazzare i vermi e gl'insetti nocivi di cui alle volte è tanto difficile sbarazzarsi: l'autore indica come modificarne l'impiego per le diverse circostanze che possono presentarsi. In ultimo crede che l'impiego del solfuro di calcio potrebbe essere provato per la distruzione dei miasmi, o degli agenti di trasmissione delle epidemie; egli insiste sull'inconveniente che presentano i disinfettanti ordinarii introdotti nei bottini (solfato o cloruro di ferro), i quali, scomponendo l'acido solfidrico, permettono la produzione di miasmi più nocivi.

Raoult — *Azione di una coppia rame-cadmio sopra una soluzione di solfato di cadmio*, p. 1103.

In una soluzione di solfato di cadmio leggerissimamente acidulata e priva di aria, s'immergono intieramente due lamine, una di rame e l'altra di cadmio, e si copre il liquido con uno strato di olio. Fino a quando le due lamine non si toccano, si produce niente di particolare: il cadmio solo è debolmente attaccato, con sviluppo di idrogeno; quanto al rame, non subisce alcuna alterazione, e dopo parecchi giorni egli ha l'istesso colore e lo stesso aspetto che aveva quando fu immerso. Le cose mutano però se, con un movimento conveniente del vaso, si stabilisce il contatto fra i due metalli, allora il cadmio si deposita sul rame, e gli dà, in meno di un giorno, l'aspetto di una lamina di cadmio.

In questa esperienza, il solfato di cadmio è dunque ridotto da una coppia rame-cadmio. È un effetto curioso, la di cui spiegazione pare attualmente difficile.

P. Havrez — *Formole per le leggi della tintura*, p. 1103-1115.

Daremo in seguito un estratto di questa memoria.

Crace-Calvert — *Sul potere che possiedono parecchie sostanze, di arrestare la putrefazione e lo sviluppo della vita protoplasmica*, p. 1119-1121.

L'A. riassume alcune osservazioni dedotte dall'aggiunzione ad una soluzione di albumina contenente già degli infusorii, un millesimo di alcune sostanze, (p. es. acido

Digitized by Google

cresilico, acido fenico, solfato di chinina, cloruro di zinco, acido solforico, solfofenato di zinco, ecc. ecc.

F. Thomas — *Manda una nuova lettera riguardante il processo di preparazione del fluoro che egli crede avere trovato*, p. 1132.

A. Trécul — *Osservazioni sull' origine dei lieviti lattico ed alcoolico*, pagina 1160-1163.

L'A. ripete la sua opinione sull' origine dei lieviti; parla delle trasformazioni che questi ultimi possono subire; dà la spiegazione del termine eterogenesi; discute le esperienze di Pasteur, interpretandole diversamente. Con particolarità s' intrattiene della trasformazione della materia albuminoide disciolta in cellule del lievito per via di generazione spontanea o di eterogenesi, e della trasformazione delle spore del *Penicillium glaucum* in lievito alcoolico della birra.

Pasteur — *Risposta a Trécul*, p. 1167.

Trécul — *Risposta alle objezioni di Pasteur*, p. 1168.

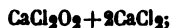
Pasteur — *Nota al soggetto della Comunicazione di Fremy inserita nell'ultimo Compte Rendu*, p. 1170.

Fremy — *Risposta verbale al soggetto della nota di Pasteur*, p. 1170.

Pasteur — *Risposta a Frémy*, p. 1172.

J. Kolb — *Sulla composizione del cloruro di calce*, p. 1181-1184.

L'A. fa la critica di una memoria di Crace-Calvert pubblicata nei Comptes Rendus del 27 maggio 1872, e nella quale si dà al cloruro di calce la seguente formola:

$$CaCl_2O_2+2CaCl_2;$$

ricordandoci che in un suo lavoro publicato nel 1867 egli invece gli attribuisce quest'altra:

$$CaCl_2O_2+CaCl_2.$$

Cita il fatto che quando si fa assorbire dalla calce un dato volume di cloro e poi si tratta con acido cloridrico, tutto il cloro torna a svilupparsi, e non solo $2/3$, come pretende Crace-Calvert.

Secondo il Kolb la differenza osservata è dovuta al metodo di analisi. Il Crace-Calvert infatti tratta la soluzione filtrata di cloruro di calce con una corrente di CO_2, il quale riduce in carbonato il solo ipoclorito, e resta in soluzione il cloruro. L'A. osserva: 1° Che quando si fa bollire una soluzione di acido ipocloroso in presenza di carbonato di calce recentemente precipitato, una parte di quest' ultimo viene trasformato in cloruro; 2° Che la calce è solubile nel cloruro di calcio e conseguentemente in quello di calce, e quindi la soluzione di quest'ultimo ne contiene sempre un eccesso, che porta errore nel calcolo del cloro fatto sul dosamento della calce.

Con altro metodo, Crace-Calvert tratta un peso dato di cloruro secco con l' alcool assoluto, il quale, secondo lui, non discioglie che il solo cloruro di calcio; quest'ultimo è allora dosato nella soluzione alcoolica.

Ne risulta adunque che l'ipoclorito dovrebbe restare sul filtro, e che trattando poi il contenuto del filtro con acqua, si dovrebbe poter dosare l'ipoclorito. — L'A. ripetendo l'esperienza non à potuto constatare che solo tracce d' ipoclorito sul filtro e ne attribuisce la causa alla facile ossidabilità dell'alcool a spese dell' ipoclorito, che si muta in cloruro.

In ultimo dà i seguenti risultati della analisi dell' istesso cloruro di calce con diversi metodi:

1° Col metodo suo, val quanto dire addizionando una parte della soluzione del cloruro di calce con ammoniaca, far bollire, e precipitare il cloro interamente allo stato

Digitized by Google

di cloruro di argento, e dosando in un'altra porzione del liquido col metodo clorometrico di Gay-Lussac il cloro dell'acido ipocloroso.

La calce totale e le altre materie fisse calcolandosi coi metodi ordinari sul cloruro in polvere trasformato dall'ammoniaca in cloruro di calce:

Ipoclorito	36,4	Cloro	18,2
Cloruro	32,2	»	19,6
			37,6

Col metodo di Crace-Calvert (precipitando con CO_2):

Ipoclorito	28,6	Cloro	14,4
Cloruro	39,6	»	25,2
			39,6

Sciogliendo nell' alcool:

Ipoclorito	tracce	Cloro	tracce
Cloruro	35,4	»	24,7
			24,7

L'A. aggiunge che anche analizzando cloruri di non tanta perfetta qualità o preparati da qualche tempo non ha mai avuto risultati approssimabili a quelli di Crace-Calvert.

Scheurer-Kestner — *Sulle cause della perdita del sodio nella preparazione della soda secondo il processo Leblanc*, p. 1184-1186.

Fu già dimostrato dall'autore, con pubblicazione del 20 giugno 1870: 1° che nella fusione della soda bruta non avviene riduzione di sali sodici in sodio metallico, nè conseguentemente volatilizzazione di quest'ultimo; 2° che la perdita è in gran parte dovuta alla formazione di composti insolubili.

Oggi presenta alcune analisi, dalle quali deduce:

1° Che l'impiego di un grande eccesso di calcare aumenta considerevolmente (da uno a tre) la perdita del sodio;

2° Che questa perdita è in rapporto diretto coll'eccesso del calcare;

3° Che allorquando si spegne la soda bruta, l'ossido di calcio, idratandosi e reagendo sul carbonato sodico sciolto, ne trasforma in composti insolubili una certa quantità; ne consegue che le scorie saranno tanto più ricche in sodio quanto maggiore sarà la quantità dell' ossido di calcio, o, ciò ch' è lo stesso, del calcare impiegato;

4° Che le scorie porose contengono più sodio delle dense, e che dopo l' arrostimento questa differenza non si nota più.

Bisogna adunque, onde diminuire possibilmente la perdita del metallo, ridurre la proporzione del calcare impiegato nella preparazione, per quanto lo permette la qualità del sale sodico che si prepara; e la soda bruta che dà i migliori risultati in sali solubili è quella, che essendo stata sufficientemente scaldata, tanto da provocare un forte sviluppo di ossido di carbonio, contiene meno eccesso di calcare.

G. Bouchardat — *Sulle combinazioni neutre della mannite e degl'idrati*, pagina 1187-1190.

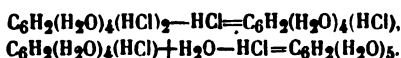
L'A. prepara la mannite dicloridrica:

$$C_6H_{10}O_4[HCl]^2$$

scaldando in vasi chiusi a 100°, per 10 ore solamente (Berthelot, nelle stesse condi-

zioni, scaldando per 50 o 60 ore, ha ottenuto la mannitana dicloridrica) 1 parte di mannite e 15 di HCl in soluzione satura a 0°, si lascia per uno o due mesi il prodotto sopra calce viva ed acido solforico, e si vedono formare delle lunghe pagliette appena colorate in giallo che si separano dalle acque madri. La mannite dicloridrica è molto solubile nell'acqua fredda, dalla quale si può fare cristallizzare; le sue soluzioni sono neutre, insipide, non precipitano col nitrato di argento; nell'alcool assoluto e nell'etere è insolubile; si fonde a 174°, scomponendosi e sviluppando HCl; ad una temperatura più elevata si volatilizza senza lasciare residuo; i suoi vapori bruciano con fiamma bordata di verde.

L'acqua bollente la scompone in mannitana monocloridrica ed HCl; e se si prolunga la ebollizione si scompone parimente la mannitana monocloridrica, ma con fissazione degli elementi dell'acqua:

$$C_6H_2(H_2O)_4(HCl)_2-HCl=C_6H_2(H_2O)_4(HCl),$$
$$C_6H_2(H_2O)_4(HCl)+H_2O-HCl=C_6H_2(H_2O)_5.$$

La mannitana monocloridrica, che si forma nella prima reazione, è un composto neutro, solubilissimo nell'acqua, l'alcool e l'etere, di sapore leggermente amaro; l'autore non è riuscito ad ottenerlo cristallizzato.

La mannite dicloridrica trattata con un miscuglio di acido nitrico fumante ed acido solforico, si trasforma in mannite idrocloronitrica:

$$C_6H_2(AzHO_3)_4(HCl)_2$$

il quale è un composto neutro, insolubile nell'acqua, ma si nell'alcool bollente, dal quale pel raffreddamento si separa in fini aghi, è appena esplosivo; è molto più stabile della mannite dicloridrica.

Le acque madri della preparazione di quest'ultima pare contengono una certa quantità di mannitana monocloridrica ed altri derivati della mannite.

L'autore ha pure preparato la mannite dibromidrica, che può aversi pura e cristallizzata; la mannitana monobromidrica e la mannite idrobromonitrica, e di tutte ne descrive il modo di formazione e le proprietà.

L'A. fa notare la relazione di questi eteri con gli altri derivati dalla dulcite, e con quelli provenienti da alcooli poliatomici più semplici, p. es. la glicerina.

L. De Saint-Martin — *Ricerche sulla santonina*, p. 1190-1192.

Ci dice l'autore: Se la santonina è realmente un fenol, la sua formola $C_{15}H_{18}O_3$ indica che, per riduzione metodiche, debbono potersi avere:

1° Un fenol diatomico $C_{15}H_{18}O_2$;

2° Un fenol monoatomico $C_{15}H_{18}O$;

3° Un carburo d'idrogino $C_{15}H_{18}$, di composizione omologo alla naftalina, ed isomero o identico alla amilnaftalina.

In fatti, ha ottenuto il fenol monoatomico $C_{15}H_{18}O$, che chiama santonol, facendo passare una corrente d'idrogeno per un tubo di vetro verde contenente per una parte di santonina 4 di zinco in polvere, e scaldando in un fornello a gas.

L'autore ne ha separato due modificazioni isomere: l'una cristallizzata e l'altra liquida.

A. Béchamp — *Ricerche sull'uffizio e trasformazione delle muffe*, p. 1199-1203.

L'A. presenta una serie d'esperienze, dalle quali egli ne deduce la conferma che le muffe siano dei fermenti.

G. Lechartier e F. Bellamy — *Della fermentazione delle frutta*, p. 1203-1206.

A. Gaudin — *Argomenti propri a rischiarare la quistione dei fermenti*, pagina 1206-1209.

A. Leclerc — *Calcolazione del manganese nei minerali e nei vegetali*, pagina 1209-1214.

Digitized by Google

Si trasforma il manganese di una soluzione azotica in permanganato e si calcola poi questo per mezzo di una soluzione titolata di nitrato mercuroso.

Si fa così. Prima si calcina il minerale e poi si aggredisce con acido nitrico, si fa bollire, avendo cura di non svaporare a secchezza, si filtra e si diluisce con acqua; dalla soluzione così preparata si leva tutto il cloro precipitandolo allo stato di cloruro di argento ed il liquido è portato all'ebollizione in una cassola di porcellana. A questo punto si leva dal fuoco, e quando la massa non bolle più, si addiziona di un poco di minio, agitando costantemente. Se il minio non è attaccato si aggiunge un poco di acido azotico; si lascia in riposo qualche minuto e si filtra sopra amianto bene esente di cloro.

Il resto va da se.

Il metodo è molto sensibile.

A. Trécul — *Ancora qualche parola concernente l'opinione di Pasteur sulla origine dei lieviti,* p. 1218 1223

Jeannel — *Ricerche sulla produzione naturale degli azotati e degli azotiti. Applicazione del letame minerale alla orticoltura,* p. 1244-1247.

L'A. dimostra:

1° Che si formano degli azotati od azotiti naturalmente nella terra vegetale in contatto dell'aria;

2° Ch'è possibile nutrire le piante con soluzioni minerali, convenientemente preparate, e di offrire loro così gli elementi solidi di cui hanno bisogno, di maniera che vegetano meglio nella sabbia pura che nei migliori terreni.

E dalle esperienze fatte, che ci comunica, ne deduce:

1° L'humus calcare o la terra vegetale, seccandosi, determina la combinazione degli elementi dell'aria, senza l'intervento dell'ammoniaca, allo stato di acido azotico od azotoso immediatamente soturati dalla calce. Così si spiega la sterilità dei terreni privi di calce, la sterilità delle torbe pure e l'utilità degli ammendamenti calcarei;

2° L'azotato ammonico dovuto alla umidità ed alla pioggia è ritenuto dall'humus negli strati superficiali del suolo, con gli azotiti incessantemente rinnovati nell'humus calcare areato, in ragione delle alternative di umidità e secchezza dell'atmosfera.

3° Questa riproduzione delle combinazioni ossigenate dall'azoto nell'humus calcare è un fatto capitale, il quale rende conto della fertilizzazione delle terre per le alternative frequenti di pioggia e calore; queste alternative equivalgono ad una somministrazione di letame. Questo rinnovamento reiterato e l'affinità singolare dell'humus pei sali solubili, e spezialmente per quelli ammonici, spiega l'accumulazione dei principii fertilizzanti nei maggesi; spiega ancora gli effetti fertilizzanti della prima e seconda aratura, ecc., che moltiplicano le superficie esposte all'umidità ed alla secchezza.

4° Che le piante possono ricevere il loro nutrimento sotto forma di soluzioni artificiali di sali minerali.

5° Che l'articultore potrebbe approfittare grandemente di un modo di cultura che dispensa dalle cure delle potature, che rende indifferente la composizione del suolo, purchè offra alle radici un appoggio stabile e permeabile, e solo permetta di alimentare le piante a volontà, secondo i loro bisogni.

L. Cailletet — *Ricerche sull'acido carbonico liquido,* p. 1271-1274.

In seguito a quanto fu già pubblicato nei Comptes rendus, t. LXX, p. 1131, l'A. aggiunge:

L'acido carbonico liquido è incoloro, mobilissimo, non conduce l'elettricità. Facendovi scoppiare le scintille da un forte rocchetto di induzione, la luce di queste scintille è bianca e vivissima, e non si osserva veruno deposito di carbone, o che il liquido si scomponga.

L'A. non ha potuto determinarne il coefficiente di compressibilità, probabilmente per la presenza, inevitabile, di un poco di anidride gassosa.

Digitized by Google

il cloruro sodico, il solfato di soda ed il cloruro di calcio non vi si sciolgono; il carbonato di potassa si trasforma in bicarbonato, che resta insolubile nel liquido non assorbito.

Il carbonato di calce sotto forma spatica, o la creta disseccata, non è attaccata dall'acido carbonico liquido, anche dopo un'ora di contatto, sotto le pressioni varianti da 40 a 130 atmosfere.

Non vi si sciolgono il solfo ed il fosforo; il jodio in piccolissima quantità, colorandolo in viola pallido; anche coll'acqua è poco miscibile, l'eccesso dell'acido liquefatto vi galleggia.

L'olio di petrolio scioglie 5 o 6 volumi di acido liquido; le prime quantità condensate producono, sciogliendosi, numerose strie, simile a quelle che si vedono allorquando si mescolano due liquidi di densità differente. Operando sopra una piccola quantità di olio, la saturazione ha tosto luogo, e l'eccesso di acido carbonico galleggia sull'olio, presentando un piano di separazione netto. Se allora si diminuisce la pressione, l'acido carbonico si riduce bruscamente in gas, e solamente quando egli è completamente sparito e la pressione sensibilmente abbassata, l'olio abbandona, bollendo, la quantità di acido sciolto. Il solfuro di carbonio non vi si mescola che in deboli proporzioni.

L'etere solforico assorbe grande quantità di acido carbonico, e forse anche la soluzione ha luogo in tutte le proporzioni. Verso 20 atmosfere, molto al di sotto del punto ove comincia la liquefazione, il gas è completamente sparito, e, durante la dissoluzione, si osservano le strie già descritte.

Gli olii grassi vi si sciolgono in piccole quantità. Il sego si fa bianco alla superficie, perdendo i liquidi grassi che contiene. La stearina, la paraffina vi sono insolubili. — L'amalgama di sodio od anche il metallo solo non lo riducono.

L'A. nota che parecchi dei sopra citati fatti sono in contradizione con quelli osvati da Thilorier, ma egli garentisce l'esattezza delle sue esperienze.

F. Pisani — *Sopra una nuova amalgama di argento di Konsberg, in Norvegia,* pag. 1274-1275.

L'A. dà i risultati delle analisi di alcuni cristalli di amalgama di argento della miniera di Konsberg, ed osserva che essi sono diversi da quelli forniti dalle altre amalgame di argento conosciute. Ci comunica poi alcune considerazioni che lo portano a stimare le amalgame di argento come vere leghe, possibili in tutte le proporzioni, e non come specie minerali distinte.

Aug. Gueroult — *Dell'azione dell'acido solforoso sui solfuri insolubili recentemente precipitati,* p. 1276-1277.

I solfuri insolubili, recentemente precipitati ed in sospensione nell'acqua, furono trattati con una corrente di SO_2, o con una soluzione concentrata di acido solforoso.

I solfuri di rame, argento, oro, platino e mercurio non sono attaccati dall'acido solforoso. Quelli di manganese, zinco e ferro vi sono solubilissimi; quelli di cobalto, nichel, cadmio, bismuto, stagno, arsenico ed antimonio non sono che poco solubili nell'acido solforoso. In tutti questi casi si formano degl'iposolfiti, si sviluppa H_2S in quantità variabile e si deposita solfo.

Quando si opera fuori il contatto dell'aria, non si produce acido solforico.

Nel caso del solfuro di piombo non si forma che una piccolissima quantità di iposolfito; ma si produce invece una grande quantità di solfito, si deposita molto solfo e si sviluppa molto acido solfidrico. Il solfuro di piombo è completamente attaccato.

L'A. dimostra che le reazioni notate debbono interpetrarsi in questo senso, ch'è conforme alla supposizione di Langlois, cioè che si forma prima solfito ed idrogeno solforato, il quale ultimo con l'eccesso di anidride solforosa dà acqua e solfo, che combinandosi in parte al solfito, genera l'iposolfito.

A. Béchamp — *Osservazioni relative ad alcune comunicazioni fatte recente-*

Digitized by Google

mente da Pasteur, e particolarmente a questa proposizione: Il lievito che fa il vino viene dall'esterno degli acini dell'uva, p. 1284-1287.

L'A. cita alcuni suoi scritti pubblicati fin del 1862, e nei quali è già detto : che il fermento, che fa fermentare il mosto, è una muffa, che viene dall'esterno degli acini dell'uva.

Is. Pierre e Ed. Puchot — *Alcune osservazioni pratiche relative alle leggi dedotte dalle temperature di ebollizione dei composti organici omologhi*, p. 1440-1445.

Gli autori presentano parecchi esempi, pei quali non regge la legge che fa credere esistere una differenza costante fra le temperature di ebollizione dei composti omologhi organici, la di cui formola differisca di CH_2.

Mialhe — *Sapone neutro senza traccia di alcali caustico*, p. 1514.

L'autore suggerisce il seguente trattamento, onde togliere ai saponi per toletta preparati a freddo, l'alcali in eccesso, che sempre contengono:

Si prende il sapone, preparato secondo i processi ordinarii, e, fatto in pezzi, si ordina sopra un graticcio, sottoponendolo, in una camera convenientemente chiusa, all'azione dell'acido carbonico, il quale trasforma tutta la soda caustica, sfuggita alla saponificazione, in carbonato.

A. Rabuteau e F. Papillon — *Effetti terapeutici del silicato di soda*, pagina 1514-1516.

Gli autori, mentre da un lato raccomandano l'uso del silicato di soda in ciò che concerne lo stillamento nella vescica e le altre applicazioni topiche, e citano molti belli esempi di guarigioni; dall'altro ne condannano recisamente l'uso interno.

Picot — *Sulle proprietà antifermentescibili del silicato di soda (seconda memoria*, p. 1516-1519.

Da lunghe ed accurate esperienze l'autore deduce:

Che sembra risultare che il silicato di soda arresta, d'una maniera certa, ed anco impiegato a piccola dose, la fermentazione putrida; che ritarda altre fermentazioni; che distrugge i globoli rossi se di fuori dell'organismo; che si oppone alla trasformazione in glucoso della materia glucogene del fegato; in ultimo, egli è di una grande efficacia nel trattamento delle blenorragie uretrali delle donne.

A. Béchamp — *Osservazioni sopra alcune comunicazioni recenti di Pasteur, e particolarmente sulla teoria della fermentazione alcoolica*, p. 1519-1523.

L'autore raccoglie fatti e dati tendenti a dimostrare, che fu egli primo a stabilire: 1° Che fermenti organizzati e viventi possono nascere nei mezzi privati già di materie albuminoidi; 2° che i fenomeni della fermentazione con fermenti figurati, considerati dal punto di vista che Dumas aveva formulato nel 1844, sono essenzialmente degli atti di nutrizione.

A. Béchamp e A. Estor—*Osservazioni sulla Comunicazione fatta da Pasteur, il 7 ottobre 1872*, p. 1523-1526.

P. Champion — *Sopra una materia estratta da un fungo della China*, pagina 1526-1528.

Da una specie di fungo, che i chinesi chiamano *fouh-ling*, ed usano in medicina, specialmente nella cura di alcune malattie veneree, e che i botanici dicono *Pachyma pinctorum*, l'autore ha ottenuto, pel trattamento con la potassa e precipitazione con l'acido cloridrico, una sostanza, che chiama pachimosa, la quale si presenta gelatinosa allora precipitata, ma lavata e seccata dà piastre traslucide, incolore, dotate di una certa elasticità. È insolubile nell'acqua; la soluzione potassica precipita coi sali piombici e calcici, non si scioglie nell'ammoniuro di rame; ma, trattata a caldo con acido cloridrico diluito, riduce il liquido cupropotassico. L'acido solforico concentrato e l'acido azotico ordinario la sciolgono scomponendola, e la soluzione non precipita con un eccesso di acqua. In presenza di acido nitrico fumante o del miscuglio nitrosolforico, si gonfia trasformandosi in un composto combustibilissimo, che detona come il cotone fulminante.

Digitized by Google

L'analisi ha dato:

Carbone	32,25
Idrogeno	6,25
Ossigeno	61,50
	100,00

F. Pisani — *Sopra un nuovo silico-alluminato di manganese vanadifero, trovato a Salm-Chateau, nel Belgio,* p. 1542-1544.

L'autore ne descrive minutamente i caratteri fisici, le proprietà e la composizione. La tavola seguente mostra i risultati dell'analisi:

		Ossigeno		*Rapporto*
Silice	28,70	15,29		5
Allumina.	28,36	13,21	14,08	5
Ossido ferrico	2,94	0,87		
Ossido manganoso.	26,40	5,95		
Calce	4,30	1,22	8,90	5
Magnesia	4,32	1,73		
Ossido di rame	1,30			
Acido vanadico	1,80			
Perdita	0,98			
	99,10			

Si trova nei terreni quarzosi, in piccole masse cristalline tubulate, color giallo o giallo brunastro, fragile e refrangente. Si fonde al cannello, non è attaccato dagli acidi.

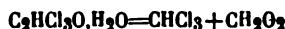
Pasteur — *Osservazioni al soggetto di tre note comunicate nell'ultima seduta da Béchamp e Estor,* p. 1573.

Is. Pierre e Ed. Puchot — *Osservazioni sopra alcuni gruppi di sostanze isomere, derivate dagli alcooli di fermentazione,* p. 1594-1602.

La presente memoria non è capace di un breve estratto.

H. Byasson — *Sullo sdoppiamento dello idrato di cloral, sotto l'influenza combinata della glicerina e del calore,* p. 1628-1630.

L'A. volle provare se l'idrato di cloral, il quale contiene gli elementi del cloroformio e dell'acido formico:

$$C_2HCl_3O,H_2O=CHCl_3+CH_2O_2$$

fosse capace di scomporsi, senza l'intervento degli alcali idrati, in questi due ultimi corpi, e trovò che sciogliendo l'idrato di cloral in cinque volte il suo peso di glicerina sciropposa, scaldando il miscuglio in una storta, verso 110° incomincia una reazione regolare, che continua sino a 230°, al qual punto conviene arrestare l'operazione. Il distillato è cloroformio ed acido formico, e poi in piccole proporzioni relativa-relativamente formiato di allile, acido cloridrico ed idrato di cloral sciolto nell'acqua.

L'A. si prefige studiare come si comporteranno, in simile condizioni l'alcoolato ed il solfidrato di cloral.

Ci dice ancora che l'acido bicloracetico si sdoppia in cloroformio ed anidride carbonica, ma che non ha potuto sufficientemente sperimentare questa azione.

Digitized by Google

A. Commaille—*Sugli acidi parationico e tioamilico (isomero dell'acido solfamilico) che si rinvengono nelle acque madri della corallina,* p. 1630-1632.

Alfraise ha isolato, dalle acque da cui fu precipitata la corallina, l'acido parationico isomero del solfovinico; l'A. vi ha trovato un altre acido, isomero dell'acido solfamilico, che chiama tioamilico.

Infatti, facendo bollire con della polvere di litargirio le acque madri della corallina già precedentemente concentrate e private di tutta la materia colorante; filtrando a caldo, si precipita in seguito una bellissima sostanza floccosa, rossa, contenente molto piombo, che l'A. si riserba studiare, ed in soluzione restano il parationato ed il tioamilato di piombo, che cristallizzano, per svaporamento, l'uno dopo l'altro, essendo il secondo molto più solubile.

Il parationato di piombo lavato parecchie volte con acqua calda o fredda si scompone in un sale più solubile ed in un sottosale. L'analisi ha dato:

$$S=8,53;\ PbO=54,57 \text{ e } 54,37;\ HO=6,71$$

La formola $2(C_4H_5O_7S_2)3PbO+4Aq$ esige:

$$S=10,58;\ PbO=55,33;\ HO=5,95.$$

Il sale solubile che si ottiene trattando il precedente con acqua fredda cristallizza in prismi allungati, e per svaporamento lentissimo, in grossi cristalli, duri. L'analisi conduce alla formola $C_4H_5O_7S_2,PbO,OH$.

Quando al sale insolubile, contiene 5,70 per 100 di solfo e 73,38 di ossido di piombo, ciò che corisponde ad un parationato a 4 equivalenti di base.

L'acido parationico, proveniente dalla decomposizione del sale di Pb, è un liquido sciropposo, che non precipita con l'acqua di barite, e l'acetato di piombo.

Il tioamilato di piombo cristallizza in lunghi aghi setacei; è anche solubile nell'alcool assoluto, ma insolubile nell'etere; di sapore dolce ed amaro; l'analisi conduce alla formola:

$$C_{10}H_{11}O_7S_2,PbO,HO$$

Il tioamilato baritico $(C_{10}H_{11}O_7S_2,BaO)\ 1/2\ HO$, cristallizza in piccole masse.

Quello di potassa è bianco, amaro, anidro, solubile nell'acqua e nell'alcool assoluto, insolubile nell'etere anidro, cristallizza in prismi, e calcinato lascia solfato potassico.

Quello di ammoniaca è pure anidro, amaro, neutro e cristallizza in prismi obbliqui a base rettangolare.

Si può preparare quello di zinco attaccando questo metallo con l'acido libero; di sapore metallico, leggermente amaro, solubile nell'acqua e nell'alcool assoluto; cristallizza in prismi obbliqui.

L'acido tioamilico cristallizza dalla sua soluzione alcoolica in aghi. È deliquescente; non si fonde nè si sublima, ma scaldato si scompone, perdendo prima acqua. Si scioglie nell'acqua, l'alcool anidro, e poco nell'etere puro.

La soluzione mantenuta per qualche tempo in ebollizione, si scompone in parte, ed allora precipita col cloruro baritico. Fuso con la potassa caustica, non dà tracce di acido ossalico.

In ultimo l'autore nota le analogie di questo acido con quello solfovinico.

L. Troost e P. Hautefeuille — *Sopra alcuni derivati dell'ossicloruro di silicio,* p. 1710-1712.

Facendo gocciolare dell'alcool assoluto in una storta contenente dell'ossicloruro

Digitized by Google

di silicio, scaldato vicino al suo punto di ebollizione, si ottiene un liquido, che distilla fra 270-290°, di cui l'analisi ha dato:

	I	II	III	$(C_4H_5O)_8Si_8O_{16}$
Carbone	35,89	35,79	»	35,82
Idrogeno	7,45	7,70	»	7,42
Silicio	»		20,20	20,89
Ossigeno	»			35,83
				100,00

È un liquido mobile della densità di 1,071 a 0, e 1,054 a 14°,7. La densità del suo vapore a 350° è 19,54, e conduce quindi alla formola di sopra corrispondente a 4 volumi. È solubile nell'etere ordinario e nell'alcool; non nell'acqua, in presenza della quale finisce per scomporsi.

Se si fa gorgogliare nella sua soluzione eterea del gas ammoniaco, si forma alcool ed un liquido oleoso della composizione $(C_4H_5O)_7Si_8O_{15}NH_2$; ma se l'aziona dell'ammoniaca e molto prolungata allora si ha quest'altro:

$$(C_4H_5O)_6Si_8O_{14}N_2H_4),$$

il quale si decompone lentamente durante la sua purificazione a caldo nel vuoto.

Composti più azotati non hanno potuto prepararne.

Anche col composto $(C_4H_5O)_6Si_4O_8$ l'ammoniaca reagisce, fornendo $(C_4H_5O)_6Si_4O_7NH_2$, che può aversi puro; ed $(C_4H_5O)_4Si_4O_6N_2H_4)$, il quale si scompone come il composto analogo precedente.

A. Boillot — *Sopra un nuovo modo di produzione dell'ozono, per mezzo del carbone*, p. 1712-1713.

L'A. a compimento di quanto pubblicò il 22 luglio 1872 aggiunge che, può benissimo sostituirsi al carbon coke e quello di storta, e descrive l'apparecchio adoperato, l'esperienze fatte ed i risultati.

A. Geradin — *Determinazione delle quantità di ossigeno sciolto nell'acqua di pioggia ed in quella della Senna*, p. 1713-1714.

Dà la serie delle cifre trovate. L'A. impiega il processo di determinazione dell'ossigeno di Schützenberger e Gerardin, valquanto dire l'idrosolfito sodico.

Renault — *Nuova applicazione della riduzione dei sali di argento per avere la riproduzione del disegno*, p. 1766-1767.

Questo nuovo processo è fondato sulla proprietà dei cloruri, bromuri, cianuri, ecc. di argento, i quali non sono, alla temperatura ordinaria, ridotti dal rame, l'idrogeno, ecc.

Se si mette adunque il foglio disegnato sopra un cartone precedentemente sottoposto ai vapori di HCl, e sopra il disegno una carta sensibilizzata, i vapori di acido cloridrico, attraversando per le sole parti non scritte, trasformano, in quelle corrispondenti del foglio sensibile, il sale di argento in cloruro e pell' azione del rame non appare che il solo disegno.

P. Schutzenberger — *Azione del jodio sopra alcuni idrocarburi della serie aromatica*, p. 1767-1769.

La benzina pura, scaldata a 250° in tubi chiusi, col 20 p. 0/0 di jodio, durante 100 ore non ha dato che un poco di acido jodidrico, materie carbonose nere contenente jodio e tracce di un idrocarburo sciropposo. La maggior parte delle sostanze impiegate restano intatte.

La naftalina si scompone.

Digitized by Google

Il toluene dà:

1° Benzina, mentre il toluene non ne conteneva;

2° Xilene od almeno un carburo passante a 140°.

La relazione seguente spiega queste prime reazioni:

$$C_6H_5CH_3+C_6H_5CH_3=C_6H_6+C_6H_4(CH_3)_2.$$

3° Toluene non attaccato;

4° Un idrocarburo bollente fra 260-200°;

4° Nella storta ove si distilla il prodotto resta una sostanza sciroppose, di un bel colore rosso.

Il liquido passante fra 260-300, rettificato per distillazioni frazionate, dà del benziltoluene di Zincke bollente a 275; ed un'altro liquido bollente a 270°, di cui l'analisi condusse alla formola $C_{14}H_{15}$, e che pare un miscuglio di benziltoluene con un idrocarburo più idrogenato.

Il residuo della storta (parte sopra 300) distillato ancora, dà composti che non si possono definire, ma pare che la proporzione d'idrogeno rapporto al carbone vada sempre diminuendo, e resta nella storta una massa solida rossa, la quale bollita con alcool assoluto, l' A. à potuto isolarne un composto della composizione $2n(C_{14}H_{11})$. Trattato col bromo, in soluzione nel clorµro di carbonio dà $2n(C_{14}H_{10}Br)$.

Risulta da queste esperienze che il jodio, scaldato a 250° circa col toluene, agisce come come disidrogenate; i residui di questa eliminazione d'idrogeno si saturano fra loro dando dei carburi condensati meno ricchi in idrogeno. Si possono isolare due termini definiti, risultanti da questa azione : il benziltoluene $C_{14}H_{14}=2C_7H_8-H_2$, e il carburo solido rosso.

$$2n(C_{14}H_{11})=2n(2C_7H_8-H_5)$$

A. Oglialoro

Journal fuer praktische Chemie

Vol. 6, 1872, dal N.° 14 al N.° 16.

H. Koettnitz — *Sopra alcuni derivati dell'acido mucico*, p. 136.

Mucato di anilina $C_6H_{10}O_8(C_6H_5H_2N)_2$; il miglior modo di preparare questo sale è di portare all'ebollizione dell'acqua a cui si è aggiunto acido mucico puro e di aggiungere quindi agitando continuamente dell'analina, filtrando a caldo e cristallizzandolo un pajo di volte dall'acqua bollente: si ottiene pure lo stesso sale, ma mescolato a mucoanilide, facendo bollire in un apparecchio a riflusso l'acido mucico con uno eccesso di anilina, e si purifica allora per cristallizzazione dall'acqua in cui l'anilide è insolubile.

Comportamento del mucato di anilina per una ebollizione prolungata. Facendo bollire questo sale per lungo tempo con acqua perde dell'anilina; l'autore credeva di potere ottenere per questa via un mucato acido contenente metà solo dell'anilina, però la trasformazione non si limita ad un punto determinato, e non dà prodotti definiti; solo in un caso ottenne un sale della composizione $(C_6H_{10}O_8)_2C_6N_7N$.

Digitized by Google

Comportamento del mucato di anilina per lo scaldamento al bagno ad aria. Scaldando il mucato di anilina a 100 prima, poscia a 110-120° si forma anilide mucica, che si purifica trattandola prima con acqua bollente, e poscia con alcool ed etere per scolorarla.

Anilide mucica $\left.\begin{matrix}(C_6H_5H)_2\\ C_6H_8O_6\end{matrix}\right\}N_2$; questo composto si può ottenere, oltre al metodo cennato, facendo agire l'anilina sull'etere mucico; quest'ultimo fu ottenuto scaldando 1 p. di acido mucico con 4 p. di H_2SO_4 sino a che il miscuglio cominciava ad annerirsi, dopo il raffreddamento aggiungendo 4 p. di alcool assoluto, e dopo 24 ore diluendo con alcool ordinario, filtrando, lavando bene, e cristallizzando in fine dell'alcool.

L'anilide mucica forma fogliuzze sottili, bianche; è completamente insolubile nell'acqua, alcool, etere, benzina, solfuro di carbonio e glicerina : bollita con potassa concentrata si scompone dando anilina; con l'acido solforico concentrato si trasforma in una massa nera; l'acido nitrico fumante la scioglie con colorito giallo.

L'autore non è riuscito ad ottenere l'anilide $C_8H_8O_6.C_6H_5.N$.

Distillazione secca del mucato di anilina. Sottomettendo alla distillazione secca il mucato ammonico si forma come è noto acqua, anidride carbonica e carbopirrolamide *(Comptes Rendus*, t. 22, p. 836); e come prodotti secondarii ammoniaca e pirrol.

Per il mucato di anilina avrebbe perciò dovuto ottenersi per analogia carbopirroanilide e fenilpirrol; l'autore ottenne solamente il secondo di questi prodotti, insieme ad acqua, acido carbonico ed anilina e piccole quantità di un'altra sostanza.

Fenilpirrol $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ C_6H_5\end{matrix}\right\}N$. Forma belli cristalli madreperlacei, che esposti lungo tempo all'aria si colorano in rosso; ha un odore aromatico, canforato; si fonde a 62°; è solubile nell'alcool, l'etere, il cloroformio; è insolubile nell'acqua.

Questo composto è analogo all'etilpirrol ottenuto da Lubavin *(Berichte ecc di Berlino,* 2, p. 99).

Composto del fenilpirrol col cloruro mercurico: $2\left(\left.\begin{matrix}C_4H_4\\ C_6H_5\end{matrix}\right\} N\right)HgCl_2$: si ottiene sotto forma di precipitato cristallino mischiando le soluzioni alcooliche delle due sostanze: si scioglie un poco nell'alcool bollente, il cloroformio ed il solfuro di carbonio.

Mucato di toluidina $C_6H_{10}O_8(C_7H_9N)_2$; si ottiene come il sale di anilina; forma cristalli colorati in giallastro; si scioglie nell'acqua bollente, ed è insolubile nell'alcool e l'etere.

Toluide mucica $\left.\begin{matrix}(C_7H_7H)_2\\ C_6H_8O_6\end{matrix}\right\} N_2$; il miglior modo di preparare questo composto consiste nel fare agire la toluidina sull'etere mucico; forma belle laminirette bianche, ed è insolubile come l'ahilide corrispondente.

Distillazione secca del mucato di toluidina. Non si ottiene un composto analogo al fenilpirrol, ma bensì una sostanza della composizione $C_{18}H_{18}N_2$, che può considerarsi come un composto del residuo C_4H_4 dell'acido mucico con due molecole C_7H_7N; forma cristalli madreperlacei bellissimi, solubili nell'alcool, benzina e solfuro carbonico; si fonde a 86°.

Nella preparazione del fenilpirrol si ottiene in piccola quantità un composto analogo $C_{16}H_{14}N_2$.

G. Leuchs — *Formazione e proprietà del cloruro auroso,* p. 156.

Nell'opera di Berzelius è detto che il cloruro auroso si ottiene scaldando quello aurico a 180-200°; nelle opere di Otto e Muspratt è invece indicata la temperatura di 180°. L'autore ha trovato che quest'ultima temperatura è insufficiente, e che avendo le necessarie cure si può in principio scaldare il cloruro aurico, contenuto in una capsula, nel b. di sabbia a 230-300°, e quando la massa comincia a diventar verde diminuire la temperatura a 200° e quindi a 180, che si mantiene sino a che abbia

Digitized by Google

preso un colorito giallo biancastro. Il colorito verde che il cloruro auroso ha talvolta dipendenza dalla presenza di cloruro aurico.

G. Leuchs — *Modo di scoprire l'acqua nelle essenze*, p. 159.

Tutte le essenze tolte dalle piante per distillazione con acqua, sebbene limpide contengono sempre un poco di quel liquido, di cui può facilmente constatarsi la presenza mischiando l'essenza con alcuni volumi di benzina commerciale, perchè in tal caso si avrà un intorbidamento.

G. Leuchs — *Formazione del rosolato calcico*, p. 159.

A. Geuther — *Sopra i prodotti dell'azione del sodio sopra un miscuglio di etere cloroossicarbonio e joduro d'etile*, p. 160.

Il sodio reagisce sull'etere clorocarbonico nel modo indicato da Wilm e Wischin, formando cloruro sodico, ossido di carbonio e etere carbonico, ed inoltre etilcarbonato ed un poco di ossolato. Sopra un miscuglio di etere clorocarbonico e joduro d'etile, il sodio reagisce producendo elevazione di temperatura, e svolgendo un gas, che contiene molto CO, tracce di CO_2 e probabilmente del dietile; completata la reazione, per uno leggiero scaldamento verso la fine, si aggiunge acqua, e si estrae con etere l'olio leggero che si separa; distillato l'etere rimane così un residuo che bolle da 100 a 360°, lasciando una parte carbonizzata.

Sottoponendo a distillazioni frazionate questo prodotto, si possono separare tre parti principali, 120-130°, 180-190°, 250-260°.

La prima porzione (120-130°) consta principalmente di etere cloroossicarbonio, mischiato però ad altre sostanze di cui non potè definirsi la natura.

Dei prodotti bollenti a più alta temperatura riesce molto difficile la purificazione; trattando con soda le due porzioni 150-179° e 180-249° fu ottenuto da ambe, alcool, CO_2 ed una sostanza oleosa che purificata bolle fra 134 e 138° e fu riconosciuta identica al *dietilacetone* di Frankland e Duppa (punto di ebollizione 137,5-139°), e poichè il dietilacetone, si forma insieme all'alcoole e al CO_2 per l'azione delle basi sull'etere dietildiacetico, che bolle a 210-212°, l'autore crede probabile che anche nel suo caso era questo il prodotto primitivo dell'azione del sodio sopra il miscuglio di etere cloroossicarbonico e joduro d'etile.

Inoltre possono aversi per distillazioni frazionate del prodotto primitivo, due sostanze non alterate dalla soda caustica, la prima bollente a 179° e della composizione $C_9H_{18}O_2(C_2H_4O_2$ più del dietilacetone); la seconda bollente a 249° e della composizione $C_{20}H_{34}O_2$. Comparando i dati analitici di questi due prodotti purificati pel trattamento colla soda con quelli ottenuti per sola distillazione frazionata e bollenti alla stessa temperatura, si ha una conferma della presenza dell'etere dietildiacetico.

C. Aeby — *Sulle parti costituenti del fosfato delle ossa*, p. 169.

W. Stein — *Sopra il colore dei metalli e particolarmente quello dell'oro e del composto bleu di solfo e d'acido solforico*, p. 172.

J. Gottlieb — *Sugli idrati dell'acido silicico*, p. 185.

Th. Petersen — *Ricerche sulla diabasite*, p. 197.

R Seuffer — *Studj sulla diabasite*, p. 227.

G. Aarland — *Elettrolisi dell'acido itaconico*, p. 256.

L'autore allo scopo di ottenere degli isomeri dell'allilene e di sottoporre ad una prova sperimentale la supposizione di Carstanjen secondo la quale è possibile la esistenza di sei modificazioni di questo idrocarburo (V. Gazz. chim. t. II, p. 9), ha intrapreso la elettrolisi dei tre acidi dicarboallilenici, cioè citraconico, itaconico e mesaconico.

1. *Preparazione degli acidi itaconico e mesaconico.* Per preparare l'acido itaconico si prende il prodotto della distillazione dell'acido citrico, consistente di anidride citraconica ed acqua, e si scalda in bocce resistenti e ben chiusi per 6-8 ore a 140-160° in un bagno ad olio; basta allora filtrare la massa cristallina che si ottiene per avere acido itaconico fusibile esattamente a 160°.

Digitized by Google

L'acido mesaconico fu ottenuto col metodo di Swarts, cioè scaldando acido citrico in tubi chiusi con HCl per più ore a 120-130°, e facendo poi bollire con acqua l'acido citramonocloropirotartrico che si produce; così preparato si fonde a 200°,5 e non a 208° come è indicato in tutti i libri.

II. *Comportamento dei tre acidi col cloruro di ferro.* L'acido *citraconico* a freddo col Fe_2Cl_6 non dà nè precipitato, nè colorazione; a caldo con un eccesso di percloruro dà un colorito rosso bruno che sparisce pel raffreddamento: il citraconato ammonico neutro dà a freddo una colorazione rossa, ed a caldo un precipitato che si ridiscioglie pel raffreddamento. L'acido *itaconico* dà a freddo un debole coloramento ed a caldo un precipitato rosso bruno, che non si ridiscioglie più pel raffreddamento; il suo sale ammonico neutro dà un precipitato bruno che si scioglie in un eccesso di Fe_2Cl_6 con colorito rosso bruno intenso. L'acido *mesaconico* si colora debolmente a freddo, a caldo dà un precipitato gelatinoso giallo bruno, che si scioglie a freddo ma è insolubile in un eccesso del reattivo; il sale ammonico dà subito un precipitato fioccoso bruno insolubile a caldo e in un eccesso del reattivo.

III. *Elettrolisi.* Sottoponendo all' azione di una corrente prodotta da 6 elementi Bunsen una soluzione di itaconato potassico, i gas svolti liberati dal CO_2 pel passaggio attraverso ad una soluzione di potassa, non davano precipito nella soluzione argentica ammoniacale, se non verso metà della esperienza (l' autore attribuisce la produzione di quest'altro allilene, alla trasformazione di una parte di acido itaconico in mesaconico per l'azione della corrente), però veniva assorbito dal bromo, dando un bromuro della composizione $C_3H_4Br_2$: di questo bromuro non potè determinarsi il punto di ebollizione a causa della piccola quantità ottenutane; un poco fu scaldato a 100-110° con bromo e fu così ottenuto un tetrabromuro $C_3H_4Br_4$ cristallizzato; durante questo trattamento essendosi svolto un poco di HBr, l'autore ne deduce la presenza del bromuro di propilene allato a quella di allilene: la formazione del propilene può attribuirsi alla elettrolisi dell' acido pirotartrico che può formarsi per l'azione dell'idrogeno nascente sull'acido itaconico.

Nel liquido rimasto l'autore potè inoltre constatare la presenza degli acidi acrilico e mesaconico. L'acido acrilico si forma dall'itaconico per la seguente reazione:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CHCOOH \\ CHCOOH \end{matrix} + 3O = \begin{matrix} CH_2 \\ CH \end{matrix} COOH + 2CO_2 + H_2O;$$

quello mesaconico deve attribuirsi ad una trasposizione molecolare dell' itaconico, prodotta dalla corrente.

E. Fleischer — *Sul comportamento del carbonato magnesico col gesso in presenza di una soluzione di cloruro sodico,* p. 273.

Facendo bollire anche per 5 minuti una soluzione di $BaCl_2$ o $CaCl_2$ con un eccesso di magnesia alba, la soluzione filtrata non contiene più calce o barite, o ne contiene solamente tracce: così si ha un mezzo nella chimica analitica di potere separare col carbonato magnesico le terre alcaline, di cui come è noto sogliono adoperarsi i carbonati per la separazione degli ossidi metallici e particolarmente dei sesquiossidi.

Importante è il modo di comportarsi del carbonato di magnesia col gesso; filtrando una soluzione di gesso caldo sopra una grande quantità di corbonato magnesico passa una soluzione di solfato magnesico quasi esente di gesso: però la scomposizione così fatta non può ricevere delle applicazioni perchè si ottengono delle soluzioni troppo diluite. Risultati molto migliori si ottengono in presenza del cloruro sodico; scaldando per un ora quantità equivalente di gesso con carbonato magnesico ed una soluzione di cloruro di sodio ad 1/6, si trasforma in carbonato circa il 30 per % di gesso e il 15 per % circa resto scioglie nella soluzione; con cloruro di sodio più diluito la scomposizione è minore; a freddo agitando per un'ora solo circa

Digitized by Google

1 per % del gesso si trasforma il carbonato, aggiungendo precedentemente al cloruro sodico del solfato magnesico sembra che la scomposizione sia più innoltrata.

E. A. Behrens — *Sul catrame e sulla sua pece*, p. 277.

C. Winkler — *Analisi chimica-tecnica dei gas*, p. 304.

C. Barfoed — *Sulla destrina*, p. 334.

Ecco le condizioni che l'autore stesso deduce dalle sue esperienze:

1. La purezza della destrina relativamente al glucoso deve essere provata con l'acetato ramico.

2. Una soluzione di destrina pura per l'azione del lievito subisce solo la fermentazione alcoolica. La fermentazione procede lentamente, molto più lenta che per lo zucchero. Essa per una temperatura dell' ambiente bassa e più lenta che per una temperatura più alta, può però del resto durare moltissimo.

3. Il gas che si svolge per la fermentazione consta di acido carbonico solamente. Altri prodotti, oltre all'acido carbonico e all' alcool non se ne formano in quantità apprezzabili.

4. Nel miscuglio in fermentazione non si può riconoscere una trasformazione della destrina in glucoso. Gli elementi della destrina e dell'acqua debbono scomporsi contemporaneamente.

R. Weber — *Sull'anidride nitrica ed un nuovo idrato dell'acido nitrico*, p. 342.

Diamo anche qui il suntò di questa memoria, di cui a p. 457 del t. II di questa *Gazzetta* è stato fatto cenno.

Come è noto non si era riuscito ad ottenere l'anidride azotica per disidratazione dell'acido nitrico.

L'autore vi è riuscito studiando l'azione dell'acido solforico sull'acido nitrico ordinario, la quale del resto era stata precedentemente esaminata da molti chimici con risultato non sempre concordante. Distillando replicate volte un miscuglio di acido nitrico concentrato con acido solforico inglese concentrato, si ottiene facilmente dell'acido nitrico al massimo di concentrazione, il quale si purifica dall' acido nitroso scaldandolo leggermente e facedovi gorgogliare una corrente d'aria secca. Quest'acido raffreddato con neve si mischia poi con anidride fosforica agitando continuamente; il liquido sciropposo così ottenuto si sottopone quindi alla distillazione; passa così un liquido formato di due strati non miscibili; lo strato superiore decantato e raffreddato con neve o con un miscuglio frigorifero lascia allora deporre dei cristalli prismatici giallastri, sovente lunghi 5 o 6 millimetri, i quali fusi per un leggiero colore e fatti ricristallizzare costituiscono l' anidride nitrica. Il suo punto di fusione è collocato a 30° circa; bolle a temperatura bassa scomponendosi; all'ordinaria temperatura si volatizza facilmente, ed il suo vapore si condensa in bei cristalli di un nuovo idrato, della densità di cira 1,64.

L'autore ha esaminato l'azione dell'anidride nitrica sopra alcuni corpi ed ha trovato che i metalloidi facilmente ossidabili la scompongono con grande energia; i metalli al contrario rimangono in parte inattivi, ed anzi alcuni che scompongono l'acido nitrico monoidrato restano inalterati.

Il solfo reagisce con molta energia, si svolgono vapori bruni e si forma un sublimato bianco che si comporta come un composto di anidride solforica ed acido nitrico. Il fosforo produce pure una reazione energica. Il carbone non reagisce nè a freddo nè a caldo sull'anidride, brucia però nel suo vapore come nell'ossigeno.

Per i metalli, il potassio messo in contatto all'anidride s'infiamma; il sodio si comporta similmente, ma con minore energia. Il magnesio è attaccato debolmente, l'alluminio è passivo, come pure il ferro, nichel, titanio, rame, piombo, stagno, bismuto, antimonio, tellurio, tallio, argento, palladio; lo zinco, il cadmio, l' arsenico, il mercurio la scompongono.

Sui composti organici l'anidride nitrica reagisce con energia straordinaria, produ-

Digitized by Google

cendo in molti casi prodotti di sostituzione più innoltrati, di quelli forniti dall'acido nitrico.

L'anidride azotica si combina con l'acqua con la stessa energia di quella solforica. Se si aggiunge all'anidride nitrica allo stato liquido o dell'acido nitrico concentrato, vi è combinazione con svolgimento di colore; però dopo un dato limite l'anidride non si scioglie più e resta come un olio galleggiante; questa soluzione di anidride nell'acido monoidrato satura alla temperatura ordinaria, costituisce un nuovo idrato dell'acide nitrico che l'autore ha ottenuto allo stato puro per cristallizzazione ed ha analizzato: esso corrisponde alla formola $2N_2O_5+H_2O$; alla temperatura ordinaria è liquido; fuma all'aria; scaldato fornisce anidride; coi corpi ossidabili si comporta come l'anidride; è più denso di essa.

E. PATERNÒ

Digitized by Google

Sopra alcuni derivati del fenolbenzilato;

di E. PATERNO' e M. FILETI

Allo scopo di meglio caratterizzare il fenolbenzilato, recentemente scoperto da uno di noi, ci siamo proposti di preparare e studiare alcuni dei suoi più importanti derivati, ed esporremo in questa nota i primi risultati che abbiamo ottenuto.

A quest'occasione abbiamo pure incominciato lo esame dei prodotti secondarii che, in quantità considerevole, prendono origine nella reazione tra il fenol ed il cloruro di benzile in presenza dello zinco.

Per preparare il fenol benzilato necessario alle nostre esperienze, abbiamo seguito precisamente le indicazioni date da uno di noi (1), le quali anche questa volta abbiamo trovato le più convenienti, quantunque, come già fu accennato, non permettono di ottenere una quantità di fenol benzilato puro che raggiunga il 15 p. % della quantità del cloruro del benzile o del fenol ordinario adoperato. Il prodotto dell' azione del cloruro di benzile sul fenol, separato dallo zinco, fu adunque distillato, prima alla pressione ordinaria dell' atmosfera sino a 230°, allo scopo di eliminare tutto il cloruro di benzile ed il fenol rimasto inalterato, ed il residuo di questa prima distillazione, fu poscia distillato sotto debole pressione, raccogliendo sin verso 210 e 220°: si ottiene così un distillato di colore giallastro che si rapprende pel raffreddamento in una poltiglia cristallina imbevuta di un olio; spremendo questo prodotto, replicate volte tra carta sugante, e poscia cristallizzandolo da un solvente appropriato, si ha il fenol benzilato puro.

Le carte che servirono a spremere il fenol benzilato grezzo, furono trattate con alcool che trasporta tutta la sostanza oleosa di cui sono imbevute: distillando l'alcool a bagno d'acqua salata, si ottiene un residuo oleoso che, allo scopo di stabilirne la natura, abbiamo trattato con un eccesso di cloruro di acetile per trasfor-

(1) Vedi Gazz. Chim. t. II. p. 1.

Digitized by Google

marlo nel corrispondente acetato, e comparare questo col derivato acetilico ottenuto dal fenol benzilato puro; ma non siamo ancora pervenuti ed un risultato definitivo. Il prodotto della reazione, privato dall'eccesso di cloruro d'acetile, fornisce alla distillazione poche gocce di acetato di fenol ordinario, e poscia un liquido bollente per la maggior parte a 300-325° (senza correzione alcuna), il quale contiene, senza dubbio dell' acetato di fenol benzilato, e sembra anzi, tenendo conto dei risultati che abbiamo ottenuto distillandolo frazionatamente anche sotto debole pressione, che sia una sostanza piuttosto pura: esso fornisce, come i derivati acetilici dei fenoli, dell'acetamide se scaldato con ammoniaca, e dell'etere acetico se scaldato con alcool; però in nessun caso ci ha fornito del fenol benzilato solido, ma sempre un fenol oleoso: resta perciò il dubbio che esso possa essere un miscuglio dei derivati acetilici di due diversi fenoli. In seguito speriamo di potere ritornare con maggior successo su questo argomento.

Abbiamo pure esaminato sommariamente la parte che nel vuoto distilla al di sopra di 220°, operando nel modo seguente. Continuammo la distillazione sotto una debole pressione raccogliendo due diverse parti: l'una sino a 290°, l'altra sino a 320° circa; rimase così nel pallone una sostanza nera che pel raffreddamento diviene dura e fragile come la pece, solubile nella benzina e molto più nell'etere. Le due porzioni distillate, di colore giallo brunastro, cristallizzano in parte: allo scopo di separare la parte cristallizzata da quella oleosa che la bagna, abbiamo aggiunto dell'alcool che scioglie quasi esclusivamente l'ultima, lasciando indisciolta una quantità considerevole di laminette cristalline, quasi perfettamente bianche: tale sostanza, raccolta sopra un filtro, lavata con alcool e disseccata, fu riconosciuta, dal punto di fusione e dal composto che in soluzione nella benzina forma con l'acido picrico, per antracene. La soluzione alcoolica separata da essa, fu prima trattata con acqua, e l'olio depostosi fu scaldato a bagno maria con una soluzione concentrata di potassa, la quale fu constatato che non trasportò del fenol benzilato. L'olio separato dalla potassa fu prima distillato in una corrente di vapor acqueo che trasporta in principio un liquido più leggiero dell'acqua, che ha tutte le apparenze del toluene, e poscia a fuoco nudo: in questo caso passa in principio ancora del toluene, quindi dell'antracene, e spingendo la distillazione il residuo si scompone completamente.

Digitized by Google

Per quanto concerne la formazione dell' antracene che abbiamo sopra constatato, ed in considerevole quantità, nei prodotti dell'azione del cloruro di benzile sul fenol in presenza dello zinco, saremmo stati inclinati ad attribuirla alla semplice azione dello zinco sul cloruro di benzile, se non che in tal caso esso avrebbe dovuto mostrarsi pure come prodotto secondario della preparazione del difenilmetane e dei suoi omologhi, mentre che Zincke nella sua ultima nota sui prodotti secondarii della preparazione di quest'idrocarburo, non fa alcun cenno della probabile presenza in essi dell'antracene (1); dall'altra parte poi, se si osserva che van Dorp ha recentemente ottenuto antracene per lo scaldamento ad alta temperatura del difenilmetane (2), e se si tengono presenti le relazioni molto semplici che legano la costituzione di questo idrocarburo col fenol benzilato, non sembra improbabile che la formazione dell' antracene da noi osservata, fosse dovuta ad una trasformazione del fenol benzilato. È questo un' altro punto che merita forse di essere meglio chiarito.

Vogliamo intanto accennare sin d'ora che il fenol benzilato puro, mantenuto per alcune ore alla temperatura della sua ebollizione, acquista in grado eminente l'odore caratteristico dell'acido fenico, e la proprietà di quest'ultimo di coaugulare l'albumina, la quale, come fu già osservato da uno di noi, non viene divisa con esso dal fenol benzilato. Accenneremo anche a questo proposito che il fenol benzilato puro non dà colorazione caratteristica coi sali ferrici: questo carattere che fu osservato tanto col fenol benzilato ottenuto direttamente, quanto con quello preparato scomponendo con acido jodidrico l'anisolbenzilato, è un esempio dippiù da aggiungere ai numerosi già noti ché si oppongono all'idea annunziata dal prof. H. Schiff (3), che sia carattere costante delle sostanze contenenti l'ossidrile fenico libero, quello di dare colorazioni caratteristiche coi sali ferrici.

Passiamo ora a descrivere alcuni derivati ottenuti dal fenol benzilato puro.

AZIONE DEL CLORURO DI ACETILE

Il cloruro di acetile reagisce già a freddo sul fenol benzilato, svolgendo abbondantemente dell'acido cloridrico; per completare

(1) Berichte der deutschen chemische geselschaftt't VII. p. 119, 1873.
(2) Gazz. chim. t. III, p. 70.
(3) Gazz. chim. t. II, p. 160.

Digitized by Google

la reazione abbiamo scaldato un poco in un apparecchio a riflusso, e quindi abbiamo sottoposto il prodotto alla distillazione. Passato il cloruro di acetile eccedente, il termometro s'innalza sino a 310°, e distilla quasi tutto il prodotto tra 310 e 320°; rettificando ancora una volta si ottiene una sostanza a punto di ebollizione costante, che costituisce il derivato acetilico del fenol benzilato:

$$C_6H_5CH_2C_6H_4OC_2H_3O.$$

È questo un liquido scolorito o appena colorato in giallo di paglia, di un debole odore acetico; refrange fortemente la luce; bolle senza la menoma scomposizione alla temperatura corretta di 317°. La sua densità, relativa all'acqua a 4°, fu trovata come segue:

a 0°,0 = 1,1168
16°,0 = 1,1043
99°,6 = 1,0375

All'analisi ha fornito i seguenti risultati:

gr.0,2873 di sostanza diedero gr.0,8341 di anidride carbonica, e gr. 0,1709 di acqua.

Questi numeri danno per 100:

Carbonio	79,15
Idrogeno	6,57

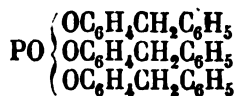
mentre la teoria richiede:

Carbonio	79,64
Idrogeno	6,19

Il derivato acetico del fenol benzilato, abbandonato all'aria, ne assorbe l'umidità, scomponendosi e producendo del fenol benzilato in lunghi e magnifici aghi; scaldato in tubi chiusi con alcool fornisce dell'etere acetico e del fenol benzilato; con ammoniaca dà quest'ultimo prodotto e dell'acetamide. Il trattamento con ammoniaca fu fatto scaldandolo in tubi chiusi con del cloruro di argento a cui si era fatto assorbire ammoniaca gassosa e secca.

Digitized by Google

Il fenol benzilato e il percloruro di fosforo, presi nel rapporto delle loro molecole, reagiscono già a freddo svolgendo dell' acido cloridrico; però onde completare la reazione, bisogna scaldare a bagno maria sino a che cessi lo svolgimento gassoso. Aggiungendo allora acqua per scomporre il percloruro di fosforo che non prese parte alla reazione, si separa un olio brunastro pesante, che dopo un certo tempo si solidifica in gran parte: questa sostanza separata dall'acqua di lavaggio e trattata con etere abbandona a questo tutta la parte oleosa e si trasforma in una polvere cristallina bianca che raccolta sopra un filtro e cristallizzata dal cloroformio, contiene circa il 2 p. % di cloro, il quale bisogna però considerare come impurezza, giacchè umettandola replicate volte con etere, spremendola tra carte a ricristallizzandola dall' alcool si ottiene completamente esente di cloro. La sostanza così purificata contiene del fosforo, ed ha la composizione del fosfato neutro del fenol benzilato:

$$PO\begin{cases}OC_6H_4CH_2C_6H_5\\OC_6H_4CH_2C_6H_5\\OC_6H_4CH_2C_6H_5\end{cases}$$

Infatti:

I. gr.0,2657 di sostanza, ossidata in tubo chiuso con acido nitrico, hanno fornito, dopo le convenienti operazioni, gr.0,0543 di pirofosfato magnesico.

II. gr.0,2982 di sostanza, trattata come precedentemente, fornirono gr.0,0603 di pirofosfato magnesico.

Cioè in 100 parti:

	I	II
Fosforo	5,67	5,63

risultato molto vicino a quello richiesto dalla teoria cioè 5,20 p. %.

Il fosfato neutro del fenol benzilato è una sostanza solida bianchissima fusibile a 93-94°; è poco solubile nell'etere; nell'alcool e nel cloroformio si scioglie bene; dal cloroformio, pel lento svaporamento, cristallizza in bei aghi di lucentezza vitrea; da un miscuglio di alcool ed etere si depone in piccoli aghi bianchi come la neve. Scaldato

Digitized by Google

con una soluzione alcoolica di potassa si scompone in fosfato potassico ed in fenol benzilato.

Nell' azione del percloruro di fosforo sul fenol benzilato, oltre alla sostanza precedente, si forma pure un composto clorurato oleoso, solubile nell'etere, che secondo tutte le probabilità è il cloruro:

$$C_6H_5CH_2C_6H_4Cl;$$

però lo abbiamo ottenuto in quantità troppo piccola perchè ci fosse stato permesso purificarlo, e sottoporlo ad un attento studio.

AZIONE DELL'ACIDO SOLFORICO.

Scaldando a bagno maria, per un' ora circa, del fenol benzilato puro con una volta e mezzo il proprio peso di acido solforico a 66° B, esso vi si scioglie completamente e si ottiene un liquido brunastro che non precipita più aggiungendo dell'acqua. La soluzione acquosa molto diluita così ottenuta, fu neutralizzata con carbonato piombico, poscia filtrata a caldo dall'eccesso di carbonato e dal solfato piombico formatosi, il residuo lavato con acqua bollente e tutto il liquido bollito col carbone animale, filtrato e svaporato a bagno maria: rimase così un residuo denso vischioso che dopo un certo tempo si rapprese in una massa bianca granulosa.

Non avendo potuto ottenere questo sale ben cristallizzato, lo sciogliemmo in acqua, scomponemmo la soluzione con H_2S, e dopo aver separato per filtrazione il solfuro di piombo, trattammo a caldo una parte della soluzione dell'acido libero così ottenuta, con carbonato di rame ed il rimanente con carbonato baritico. Preparammo in tal modo i sali ramico e baritico: il primo, ottenuto svaporando la sua soluzione a bagno maria, e disseccando poscia nel vuoto in presenza di acido solforico, costituisce una massa amorfa, di color di cioccolatta, la quale è facilmente friabile, ed allo stato polveroso ha un colorito rossastro: il secondo si presenta in piccoli granelli. Anche il sale ammonico e l'acido libero sono incristallizzabili, e si presentano come delle masse vischiose trasparenti, per lo più colorate in giallastro.

Dei sali di bario, piombo e rame, abbiamo fatto diverse analisi, le quali conducono ad ammettere che il solfoacido da noi ottenuto, sia un bisolfacido, probabilmente:

$$C_6H_4(SO_3H)CH_2C_6H_3(SO_3H)OH;$$

Digitized by Google

resta però a decidersi se i sali da noi ottenuti non siano un miscuglio di più isomeri.

Ecco i risultati analitici forniti dal *sale di bario*, seccato a 120°:

I. gr.0,4752 di sostanza fornirono gr.0,2231 di solfato baritico.

II. gr.0,3656 di sostanza fornirono gr.0,1721 di solfato baritico.

Cioè in 100 parti:

	I	II
Bario	27,59	27,67

La teoria, per la formola $C_6H_5CH_2C_6H_2{}^{OH}_{(SO_3)_2}Ba$ richiede 28,60.

Questo sale pare inoltre che contenga da quattro a cinque molecole di acqua di cristallizzazione.

Il *sale di piombo*, seccato a 120°, ci ha dato i seguenti risultati:

I. gr.0,3364 di sostanza fornirono gr.0,1774 di solfato piombico.

II. gr.0,5441 di sostanza fornirono gr.0,2859 di solfato piombico.

Cioè in 100 parti:

	I	II
Piombo	36,02	35,89

La teoria, per la formola $C_6H_5CH_2C_6H_2{}^{OH}_{(SO_3)_2}Pb$ richiede 37,70.

Anche questo sale contiene dell'acqua.

Il *sale ramico* ha dato infine:

gr.0,4622 di sostanza fornirono gr.0,0977 di ossido ramico; cioè in 100 parti:

Rame 16,86.

La teoria, per la formola $C_6H_5CH_2C_6H_2{}^{OH}_{(SO_3)_2}Cu$, richiede.

Rame 15,55

Sebbene non tutte queste analisi presentino un perfetto accordo colla teoria, pure non crediamo che possano lasciar dubbio sulla natura dei sali da noi esaminati.

Digitized by Google

Il fenol benzilato, in modo simile a tutti gli altri fenoli, sottoposti all'azione combinata del sodio e di una corrente di anidride carbonica, dà un ossiacido:

$$C_6H_5CH_2C_6H_3{}^{OH}_{COOH}$$

che chiameremo provvisoriamente *acido benzilossibenzoico.*

Per preparare quest'acido si fa passare una corrente di anidride carbonica sopra il fenol benzilato contenuto in un palloncino, e scaldato per mezzo di un bagno ad olio alla temperatura di 150-160°, aggiungendovi del sodio in piccoli pezzetti. Quando il tutto si è rappreso in una massa solida, si sospende lo scaldamento, ed il prodotto, che è un miscuglio del sale sodico del nuovo acide con un grande eccesso di benzilfenato sodico, si scioglie in acqua: aggiungendo a questa soluzione dell'acido cloridrico, si precipitano l'acido ed il fenol benzilato: il precipitato ottenuto si fa allora bollire con dell'acqua e del carbonato ammonico, si filtra dal fenol benzilato che rimane indisciolto, si tratta la soluzione con acido cloridrico e si agita con etere. Quest'ultimo, per lo svaporamento lascia l'acido benzilossibenzoico in cristalli un poco colorati; per averlo completamente puro, non resta che a ricristallizzarlo un pajo di volte dall'alcool, facendolo bollire, se è necessario, con del carbone animale. La quantità che se ne ottiene è in verità molto scarsa.

L'acido benzilossibenzoico è un poco solubile nell'acqua bollente, e da questa soluzione cristallizza pel raffreddamento in aghetti leggieri e bianchissimi; si scioglie bene nell'alcool e nell'etere e cristalliza in piccoli prismi o in aghi riuniti. Si fonde a 139-140°; la sua soluzione aequosa non è colorata dal percloruro di ferro.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr.0,5937 di sostanza fornirono gr.1,5796 di anidride carbonica, e gr.0,2933 di acqua; cioè in 100 parti:

Carbonio	72,56
Idrogeno	5,48

numeri che si accordano sensibilmente con i seguenti che la teoria richiede:

Carbonio	73,68
Idrogeno	5,26

Digitized by Google

A maggiore conferma dellla formola addotta abbiamo preparato ed analizzato il sale di argento di questo nuovo acido: esso si ottiene sotto forma di un precipitato caseoso, mischiando la soluzione ammoniacale neutra dell'acido con nitrato di argento: è un poco solubile nell'acqua bollente dalla quale cristallizza pel raffreddamento in aghetti bianchi che si imbruniscono alla luce.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr.0,3461 di sale seccato a 100° e calcinato, lasciarono un residuo di gr.0,1134 di argento; cioè:

32,76 per 100.

La teoria, per la formola $C_6H_5CH_2C_6H_3{}^{OH}_{COOAg}$ richiede:

32,23 per 100.

Siamo attualmente occupati a preparare una maggior quantità di quest'acido, e ad esaminare altri derivati del fenol benzilato, e speriamo di poter pubblicare tra breve i nostri risultati.

Laboratorio dell'Università di Palermo, marzo 1873.

A. REIMER — Studi sui fondamenti scientifici dell'arte di conciare le pelli (1).

Secondo Reimer la *coriina* (da lui estratta dalla pelle) si troverebbe nella pelle allo stato di voluzione incompleta.

Le reazioni che Reimer espone nella sua memoria sua originale, sono numerose e molto particolareggiate essendo solo dallo studio del modo di comportarsi del nuovo corpo a contatto dei reattivi che si può cavare qualche indizio sulla natura delle metemorfosi succedentisi durante la conciatura.

Insieme alla coriina ottenne Reimer allo stato isolato un' altra sostanza la quale sembra composta in modo analogo alla coriina stessa nella quale è in grado di trasformarsi sotto l'influenza dell'ossigeno e dell'acqua. Merita ora di essere osservato che Cramer studiando la composizione della seta giunse ad isolare due corpi distinti, la *fibroina* o la materia integrante della fibra serica e la *sericina* o il principio gommoso della materia serica. La composizione chimica attribuita da Cramer alla fibroina sarebbe eguale a quella che Reimer indicò per la sostanza fibrosa che egli estrasse dalla pelle, colla coriina e che egli chiama *fibroina della pelle*. Questa coincidenza nella composizione delle due sostanze può spiegarsi solo come un fenomeno di isomeria.

(1) *(Continuazione) Vedi Gazz. chim. t. III, p. 41.*

Digitized by Google

Dopo aver preparato le due nuove sostanze che sono così importanti per le operazioni della concia della pelle animale e di aver indagato le loro proprietà chimiche, Reimer ritornò alle indagini sulla pelle in generale cercando di spiegare il loro modo di comportarsi nelle operazioni preparatorie alla concia.

PELLE ED ACQUA

La pelle (depurata) non subisce apparente modificazione a contatto dell'acqua pura, nè cede a questa alcuno dei suoi componenti quando per altro la temperatura si mantenga bassa; d'estate invece la pelle si altera prontamente a contatto dell'acqua. Ambedue i componenti della pelle animale, la *coriina e la fibroina* si alterano con molta facilità: le condizioni della decomposizione sono già offerte dalla calce che rimane racchiusa nei pori dopo la depilazione: gli alcali e le terre alcaline alterano in generale i corpi organici azotati contenenti l'azoto sotto forma di combinazioni ammoniacali (organiche).

PELLE E CALCE E IN GENERALE LIQUIDO ALCALINO

É antichissimo l' uso della calce come depilatorio: quest'uso si fonda sul fatto che col penetrare del liquido alcalino gli strati epidemici diventano porosi e così facilitano la successiva eliminazione delle materie superficiali mediante mezzi meccanici: le soluzioni alcaline hanno inoltre il vantaggio di non agire come corrosivi sul tessuto congiuntivo, eliminano una parte della gelatina e del grasso i quali opporrebbero più tardi un ostacolo alla concia. L'azione della calce è quindi svariata ma essa si limita però alle fibre di mediocre resistenza: per le pelli grasse si impiega un altro processo durante il quale si forma ammoniaca: questo alcali agisce più energicamente della calce.

La potassa e la soda che si proposero da taluno come un depilatorio agiscono senza dubbio come la calce, ma la loro-azione può facilmente oltrepassare quei limiti entro i quali può ritenersi indifferente pel tessuto proprio della pelle.

PELLE ED ACIDI

Il trattamento della pelle con acidi ha per scopo principale di eliminare, sciogliendole, quelle particelle di calce che non furono staccate colla lavatura. L' acido o gli acidi che ordinariamente si impiegano si ottengono colla fermentazione della crusca di frumento o colla fermentazione dei liquidi vecchi delle fosse di concia: questi acidi sono di natura organica e tra essi si devono specialmente notare l'acido formico, acetico, lattico, butirico. Si è anche proposto l'uso di acidi minerali molto allungati ma sembra che la loro azione si eserciti a spese della durevolezza del prodotto finale.

Inoltre gli acidi e specialmente quegli organici esercitano sul tessuto epidermico un'azione somigliante ma più profonda di quella mostrata dall'acqua di calce.

É un fatto da lungo conosciuto anche dai pratici che si può mitigare notevolmente l'azione degli acidi mediante l'aggiunta di una piccola quantità di acido tannico: questa proprietà è utilizzata nella fabbricazione del cuojo per suola. Come mezzo di neutralizzazione possono servire anche il sale comune e l'alcool. Questo si spiega facilmente poichè l'azione di queste sostanze sulla pelle è opposta a quella degli acidi. Gli acidi agiscono tumefacendo la pelle, l'acido tannico, l'alcool, ed il sale agiscono invece come astringenti. Dalle esperienze da lui eseguite Reimer deduce che le ultime tre sostanze possono giungere a paralizzare completamente l' azione degli acidi quando vengano impiegate in quantità sufficiente: in tal caso si manifestano gli effetti che caratterizzano la loro presenza e la soluzione agisce come se non

Digitized by Google

contenesse acidi di sorta. Questo arresto avvenuto nell'azione degli acidi può osservarsi anche quando si impieghino acidi organici.

L'alterazione che subisce la pelle sotto l'influenza degli acidi, il così detto rigonfiamento determina com' è naturale un aumento di spessore della pelle stessa. La spiegazione di questo fenomeno si trova in ciò che i liquidi alcalini ma specialmente quelli acidi permettono al tessuto congiuntivo nonchè alla coriina di assorbire maggiori quantità d'acqua. L'eliminazione degli acidi mediante neutralizzazione fa scomparire il rigonfiamento più presto che la lavatura con acqua, mentre avviene contrazione nella pelle e sottrazione d' acqua: quest' azione si manifesta come più sopra fu detto, mediante l'aggiunta di corrispondenti quantità di sal marino, alcool ed acido tannico.

La grande attitudine osmotica che presenta la pelle in istato di rigonfiamento, la contrazione che succede l'aggiunta di convenienti dosi dei corpi sopra citati, operano un continuo assorbimento o separazione di acqua a seconda che le singole particelle di pelle si trovano sotto l'influenza degli acidi o degli altri corpi.

Questo fenomeno è senza dubbio di grande importanza per l' assorbimento delle sostanze concianti, in special modo dell' acido tannico: le varie parti della pelle si trovano come in uno stato di continuo movimento il che favorisce lo smembramento delle fibre epidermiche, accelera la diffusione del liquido e rende quindi possibile la più facile penetrazione dell'acido tannico.

PELLE E SOSTANZE CONCIANTI

Reimer studiò dapprima la conciatura così detta in *bianco*, poichè i risultati che se ne poteva trarre avevano una base più solida e sicura nelle proprietà chimiche già ben conosciute dei materiali usati allo scopo, e perchè inoltre le conclusioni generali che si sarebbe in grado di dedurre da questo studio speciale potevano essere estese a tutti i singoli casi. La pelle impiegata era il vitello, di medio spessore, depilata colla calce. Omettiamo di accennare ai particolari esperimenti che l' autore diffusamente descrive nella sua memoria; diremo solo che la seguace e scrupolosa maniera con cui Reimer istituì tutte le sue indagini è la migliore e più sicura garanzia dell'attendibilità dei risultati a cui egli dichiara di essere giunto.

Reimer studiò dapprima il caso più semplice: quello cioè del trattamento della pelle con allume; era allume potassico purificato con ripetute cristallizzazioni.

Noi riportiamo qui i risultati dei suoi esperimenti:

			1	2	3
Quantità della pelle in grammi			6.202	6.062	5.408
Acqua assorbita e acqua della pelle in cent. cubi			7	12	11
Soluzione di allume potassico			30	30	30
Composizione della soluzione	prima dell'azione	in acido solforico . . gr.	1.673	1.257	.
		in allumina . . . . »	0,538	0.399	
	dopo l' azione	in acido solforico »	1.492	1.0626	1.0830
		in allumana . . »	0.4458	0.2982	0.3095
Quantita di acido solforico assorbito		in grammi . . . . »	0.1810	0.1944	0.1740
		da 100 p. di pelle . . . . »	2.920	3.052	3.278
Quantità di allumina		in grammi . . . . »	0.0922	0.1008	0.0895
		da 100 p. pelle . . . . »	1.486	1.666	1.655
Rapporto tra l'allumina e l'acido solforico assorbiti »			100:195	100:193	100:198

Digitized by Google

Da questi tre esperimenti risulta che l'allume non viene assorbito come tale ma subisce una decomposizione: le quantità di alumina e di acido solforico assorbite coincidono: il sale d'alumina assorbito è di natura basica.

Si dovrebbe quindi ammettere che non accade assorbimento di solfato alcalino. Se questa ipotesi è fondata, facendo digerire soluzione di allume con pelle e rinnovando quest' ultima dovrebbe diminuire e alla fine scomparire l'alumina della soluzione, mentre i reagenti dinoterebbero ancora la presenza dell' acido solforico e degli alcali.

Il fatto confermò l'ipotesi suddetta poichè Reimer trovò che l'allume in presenza della pelle (esente di calce) si decompone in modo che la pelle stessa fissa il solfato di alumina mentre il solfato alcalino non ha alcuna parte nella conciatura. Nell'eseguire questi esperimenti Reimer ebbe cura di eliminare alla meglio possibile tutta la calce della pelle e perciò la trattò con acido cloridrico allungato prima di sottoporla all'azione conciante dell'allume. La seguente tabella contiene risultati delle esperienze eseguite su pelle previamente trattata con acido cloridrico.

	1	2	3
Quantità della pelle in grammi	5,557	5,172	5,658
Acqua assorbita e già contenuta nella pelle in c.c.	15,0	15,0	15,5
Composizione della soluzione in grammi — prima dell'azione — in acido solforico	1,2709		
Composizione della soluzione in grammi — prima dell'azione — in alumina	0,4093		
Composizione della soluzione in grammi — dopo l'azione — in acido solforico	1,1011	1,1161	1,1033
Composizione della soluzione in grammi — dopo l'azione — in alumina	0,3227	0,3263	0,3237
Quantità di acido solforico assorbita — in grammi	0,1698	0,1548	0,1673
Quantità di acido solforico assorbita — da 100 parti di pelle	3,056	2,993	2,947
Quantita di alumina assorbita — in grammi	0,0866	0,0830	0,0856
Quantita di alumina assorbita — da 100 parti di pelle	1,559	1,604	1,513
Rapporto fra l'acido solforico e l'alumina assorbiti	100:196	100:187	100:195

Paragonando questa tabella colla precedente si rileva che le quantità di acido solforico e di alumina assorbite sono ad un dipresso le medesime, che inoltre il rapporto fra l'alumina e l'acido solforico è rimasto lo stesso malgrado l' eliminazione della calce. È quindi da concludere che questo rapporto non è stabilito solo dalla presenza della calce ma che invece nell'interno della pelle e nel liquido ad essa esterno avvengano diversità nella miscela.

Reimer inferisce che trattando la pelle nel modo indicato si precipita sempre entro di essa una sostanza che non contiene esattamente tanto acido solforico ed alumina quanto se ne richiede per fare il solfato di alumina. E conclude poi queste ricerche sull'azione mutua dell' allume e della pelle colle parole che qui riportiamo:

« Nell'introdursi della soluzione di allume nell'interno della pelle una parte della « soluzione stessa si decompone in solfato di alumina e solfato di potassa: il solfato « di alumina rimane nell'interno della pelle ed è fissato dalla fibra: il solfato di po« tassa si diffende a poco a poco dopo un certo tempo nello strato esterno della « soluzione.

Conviene ora sapere che il prodotto ottenuto dalla concia esclusiva con allume è sempre un cuojo di cattiva qualità; quando è secco ha un aspetto poco differente da quello della pelle naturale essiccata, è rigido corneo e poco gonfio.

Digitized by Google

Reimer dice che per capire questo effetto bisogna riferirsi alle proprietà della coriina e che si può ritenere per regola che « trattando la pelle con soluzione di al-
« lume non avviene precipitazione della coriina: coll'essiccamento si essicca anche
« questo corpo nello stesso modo che si osserva essiccando la pelle non ancor
« trattata con allume; si forma così una materia rigida d'aspetto corneo che è suddi-
« visa nell'intiera pelle e che comunica al cuojo la sua durezza e fragilità ».

« L'allume agisce come un acido allungato: se esso non determina un rigonfiamento della pelle è perchè predomina invece la sua azione astringente ».

PELLE E CLORURO DI SODIO

Prima di cercare la spiegazione del modo d'azione e dell'influenza del cloruro di sodio nella concia coll' allume Reimer si propose lo studio del caso più semplice quello cioè della pelle trattata solo con sal comune. La soluzione di sal comune da lui impiegata era di tre specie; alcalina, inalterata, e acidificata con acidi organici fino a forte reazione acida. Il risultato fu il seguente:

Nelle soluzioni alcaline non avviene precipitazione della coriina con cloruro di sodio: la pelle in soluzione alcalina del cloruro di sodio non subisce quindi una conciatura;

Le soluzioni neutre di sal da cucina non precipitano la coriina e quindi non effettuano la concia se non quando esse siano ad un punto di concentrazione prossimo alla saturazione.

Le soluzioni acide di cloruro di sodio effettuano anche in istato di media concentrazione la separazione completa della coriina e la concia della pelle. Si capisce quindi perchè in pratica si consideri solo quest'ultimo caso e lo si applichi. Un eccesso di cloruro di sodio agisce sfavorevolmente sulla pelle perchè nell'interno di essa si separano a poco a poco cristalli di sale che esercitano uno sfavorevole influsso sulla pelle stessa.

La concia con solo cloruro di sodio trova una estesa e quasi esclusiva applicazione in alcuni rami della conciatura delle pellicce: i velli di pecora sono conciati in questo modo.

Secondo Reimer il processo di conciare le pelli con cloruro di sodio avrebbe questa spiegazione. coll'immersione nella soluzione di sale comune si rende porosa la pelle; la coriina viene in parte sciolta. L'esposizione all'aria determina la fermentazione, durante la quale si producono acidi organici che penetrano a poco a poco nella pelle comunicandole una reazione acida e contemporaneamente per la presenza di cloruro di sodio precipitano la coriina. È quindi secondo Reimer chiaro che in questo ramo dell'industria di concia delle pelli, il sale comune o cloruro di sodio è esclusivamente la materia conciante e che la condizione della sua azione è l'acidità della soluzione. Sorge però la questione se, in questo processo, il cloruro di sodio venga assorbito dalla pelle ed in quale quantità. Reimer cercò di dilucidare sperimentelmente anche questo punto e trovò che la concia con cloruro di sodio è accompagnata dalla simultanea incorporazione del madesimo (ben inteso quando il sale si trovi in soluzione acida, poichè come Reimer stesso ha trovato non si effettua conciatura della pelle nel vero senso della parola quando si impiega una soluzione neutra di cloruro di sodio).

(continua) L. GABBA.

Digitized by Google

C. A. VALSON — Fisica molecolare. Proprietà modulari dei poteri refrattivi nelle soluzioni saline.

Perchè le proprietà delle molecole elementari dei corpi siano messe facilmente in evidenza, bisogna che queste molecole siano condotte ad un certo stato di libertà o di disassociazione. Ciò che avviene, per esempio, quando le soluzioni saline sono sufficientemente allungate. In comunicazioni anteriori, studiai una serie di soluzioni saline normali, o sia contenente ciascuna un equivalente di sale, calcolato in grammi, sciolto in un litro d'acqua. In queste condizioni, ho di già potuto stabilire dal punto di vista delle azioni capillari e delle densità, che i diversi radicali dei sali producono degli effetti che loro sono proprii, e che sono indipendenti dagli altri radicali ai quali possono essere uniti. Ne risultano, per questi radicali, dei moduli capillari e dei moduli di densità che ho determinato, e che sono analoghi ai moduli calorifici di cui l'esistenza fu costatata da Favre e Silbermann. È facile che queste proprietà modulari si conservino ancora per gli altri fenomeni nei quali questi radicali salini intervengano, ed oggi mi propongo di far vedere, particolarmente, che avviene lo stesso per i poteri refrattivi.

Mi sono servito dei dati sperimentali contenuti in una memoria di Fouqué pubblicata negli Annali dell'Osservatorio t. IX e che s'intitola « memoria sopra le relazioni che esistono fra il potere refrattivo, la densità ed il titolo delle dissoluzioi saline. » Mi sono limitato a rettificare, partendo dalle densità, i titoli di qualche soluzione che l'autore aveva segnalato egli stesso come dubbii.

Si riconosce da prima che, almeno per le soluzioni molto diluite, le variazioni del potere refrattivo sono sensibilmente proporzionali alla quantità del sale disciolto; ciò che permette di calcolare il potere refrattivo corrispondente ad un titolo dato, per esempio al titolo delle soluzioni saline normali. I risultati relativi a queste ultime soluzioni sono contenuti nella tavola seguente per un certo numero di sali:

	Cloruri	*Solfati*	*Azotati*	*Carbonati*
Potassio	0,772	0,757	0,759	0,765
Sodio	0,776	0,760	0,763	0,769
Ammonio	0.792	»	»	»
Litio	0,780	»	»	0,780
Calcio	0,781	»	0,768	»
Magnesio	»	0,767	»	»
Alluminio	»	0,768	»	»
Bario	0,755	»	0,741	»
Manganese	»	0,760	»	»
Zinco	0,771	0,757	»	»
Rame	0.773	0,758	»	»
Cadmio	»	0,744	»	»
Piombo	»	»	0,732	»

Passando da un sale ad un altro, il radicale metallico restando lo stesso, si vede che il potere refrattivo varia di una quantità sensibilmente costante che chiameremo « modulo del potere refrattivo ». Si riconosce egualmente che questa costanza si mantiene quando si passa da un sale ad un' altro facendo variare soltanto il radicale metallico. Se ne conchiude che « passando da una soluzione salina ad un'altra, ciascuno dei due radicali salini fa variare il potere refrattivo della stessa quantità, qualunque sia l'altro radicale a cui si trova unito ».

La discussione delle esperienze di Fouqué, conduce ad adottare per i moduli, i

Digitized by Google

valori seguenti, partendo dal potassio, per i metalli, e dall'acido solforico per gli acidi.

Radicali metallici:—potassio 0, sodio 4, ammonio 20, litio 14, calcio 9, magnesio 10, alluminio 11, bario 17, manganese 3, zinco 0, rame 1, cadmio 13, piombo 27, tallio 67.

Radicali metalloidici:—solfati 0, azotati 3, cloruri 15, bromuri 0, joduri 5, carbonati 8, bicarbonati 11, cromati 19, bicromati 15.

I valori di questi moduli sono i numeri dei millesimi che bisogna aggiungere o togliere dal potere refrattivo 0,757 della soluzione normale di solfato di potassio, preso come punto di partenza, per ottenere il potere refrattivo di un'altra soluzione salina normale. Se si vuole, per esempio avere il potere refrattivo del cloruro di litio, basterà fare la somma, 29 millesimi, dei moduli 14 e 15 del litio e del cloro e di aggiungerla a 0,757 ciò che dà il numero 0,786.

Si osserva che il potere refrattivo è più forte per i metalli alcalini e sopratutto per quelli il di cui peso atomico è più debole. Contrariamente agli altri sali i cloruri d'ammonio e di litio danno dei poteri refrattivi superiori a quelli dell'acqua, che è 0,780 alla temperatura di 15 gradi. Questa eccezione offre un interesse particolare, se si unisce ad altre proprietà degli altri sali. Così Fouqué fa rimarcare che al contrario degli altri sali, il coefficiente di dilatazione della soluzione di cloruro di litio è minore di quello dell'acqua.

Si sa del resto, che dal punto di vista delle azioni capillari, il cloruro d'ammonio si eleva più alto dell'acqua, ed ho costatato lo stesso per il cloruro di litio. Il contrario invece avviene per tutti gli altri sali.

Rimarchiamo ancora che i metalli alcalini hanno dei poteri refrattivi superiori a quelli del potassio; il gruppo manganese, zinco, rame, si comporta presso a poco come il potassio: ma i metalli pesanti hanno un potere refrattivo molto minore. Sembra dunque che vi sia una relazione, oltre quella della proporzionalità fra il potere reffrativo delle molecole ed il loro peso atomico.

Le relazioni che venghiamo di segnalare offrono un nuovo interesse se si considerano dal punto di vista della meccanica molecolare. Si dimostra infatti, che il potere refrattivo $\frac{n_2-1}{\rho}$ misura l'azione o la perdita di forza viva prodotta in un mezzo sopra le molecole luminose che lo traversano. Da questo punto di vista dunque si potrebbe enunciare la proposizione seguente: « Nelle soluzioni saline normali, ciascuno dei radicali elementari dei sali esercita sopra la luce un'azione che gli è propria e che è indipendente dagli altri radicali coi quali sono associati ».

G. Tasca Lanza.

Rivista di Chimica tecnica

INDICE—1. *Clorallume* — 2. *Disinfezione* — 3. *Filatura del vetro* — 4. *Pietre artificiali* — 5. *Argentatura del vetro* — 6. *Ozokerite* — 7. *Estrazione della stearina*—8. *Cuojo artificiale* — 9. *Lavatura degli abiti usati* — 10. *Phormium tenax* — 11. *Distinzione delle fibre tessili* — 12. *Olio di filatura* — 13. *Sapone con vetro solubile* — 14. *Teoria dell' allumaggio della lana* — 15. *Acido antraflavinico*—16. *Acido isoporporico*—17. *Acido molibdico in tintoria* — 18. *Fabbricazione dei colori d'anilina* — 19. *Velenosità dei colori d'anilina* — 20. *Fucsina nei comestibili* — 21. *Rossa d' anilina — nuovo colore* — 22. *Il granato nuovo colore* — 23. *Ponceau con fucsina su cotone* — 24. *Safranina* — 25. *Violetto Eaton su lana* — 26. *Tintura dei tessuti di cotone con nero d' anilina* — 27. *Nero e bruno su lana*—28. *Stampa in nero* — 29. *Nero resistente alla follatura (sodatura)* — 30. *Cocciniglia* — 31. *Macchie di inchiostro sui tessuti colorati* — 32. *Lacca di Parigi* — 33. *Co-*

Digitized by Google

lorazione e asciugamento dei fiori naturali—34. I colori e loro teoria—35. Stannati alcalini in tintoria e stamperia—36. Acido borico per conservare il latte —37. Falsificazione dell'oltremare—38. Falsificazione del caffè di cicoria—39. Falsificazione del Tè chinese—40. La marmitta di Papin—41. Rimedii secreti.

---

1. Da alcuni mesi si fa in Inghilterra e in tutto il mondo civilizzato una grande reclame in favore di un nuovo disinfettante che consta essenzialmente di cloruro d'alluminio e trovasi in commercio sotto tre forme designate con tre nomi diversi; in soluzione è detto *clorallume*, in polvere si chiama *Chloralaumpowdere* e infine sotto il nome di lana od ovatta di clorallume.

Intorno a questo prodotto abbiamo già avuto due volte occasione di dare qualche cenno nelle precedenti riviste nelle quali ricordammo le analisi del Prof. Fleck di Dresda. Abbiamo ora sottocchio i risultati ottenuti dal Dr. Al. Müller il quale analizzò il clorallume solido e liquido.

A. CLORALLUME LIQUIDO

È una soluzione molto fluida color giallo d'olio chiaro di un odore che richiama quello dell'acido muriatico; la sua composizione è:

1,6	p.% di	cloruro d'alluminio
1,7	» »	cloruro di calcio (e magnesio)
0,1	» »	solfati alcalini
1,2	» »	acido cloridrico
19,0		materie sciolte per cento
81,0		acqua » per cento

Il cloruro d'alluminio contenuto in questo prodotto corrisponde ad una miscella di 27 p. di cloruro di soda con:

17,5	p. %	solfato aluminico an.
40,	p. %	» » crist.
50,	p. %	allume potassico

B. CLORALLUME IN POLVERE

È una masssa bianca, porosa inodora (simile all'ipoclorito calcico).
La sua composizione è:

20,9 p. % acqua
40,7 » sost. sol. in acqua cioè
- 13,4 cloruro d'alluminio p. %
- 4,1 solfato d'allumina »
- 9,1 solfato di calce »
- 14,1 solfato di soda »

15,5 p. % allumina solubile in acido cloridrico
22,9 p. % sostanze insolubili in acido cloridrico cioè:
- 13,5 p. % caolino anidro
- 9,4 p. % silice libera

100,0 somma totale

Senza dubbio il clorallume solido e liquido hanno una analogia di formazione e devonsi sicuramente considerare ambedue come prodotti accessorii dell'industria dei sali d'allumina o della soda. La loro preparazione si farebbe secondo Müller nel modo seguente: l'acido cloridrico greggio (senza ferro) si fa agire sulla terra da porcellana previamente scaldata al rosso: la soluzione ottenuta costituirebbe il clorallume liquido. La parte indisciolta viene essiccata con cloruro di sodio ed acido solforico

Digitized by Google

e col residuo della rettificazione dell'acido cloridrico a leggiero calore e la polvere ottenuta sarebbe il clorallume liquido. *Berichte der D. Ch. Ges. Berlin* 72-11.

2. Nell'ufficio chimico centrale del comitato sanitario di Dresda furono fatte alcuni mesi or sono numerose prove coi diversi disinfettanti; il liquido proposto per la disinfezione era lo scolo dei mucchi di stallatico; noi riportiamo ora i risultati ottenuti ricordando che l'ipoclorito di calce misto ad acido solforico è il disinfettante più energico che si conosca, e che il valore dei singoli antisettici fu riferito a quello dell'ipoclorito posto = 100:

Ipoclorito di calce ed acido solforico	100,0
» » » e vitriolo di fero	99,0
Disinfettante di Lüdez e Leidloff	92,0
Acido fenico (in polv. di fenato calcico)	85,6
Calce spenta	84,6
Allume	80,4
Vitriolo di ferro	76,7
Clorallume	74,0
Sal amaro	57,1
Permanganato potassico e acido solforico	51,3

La polvere disinfettante di Lüder e Leidloff contiene:

4 p. % acido solforico libero
16 p. % solfato ferroso senz'acqua di cristallizzazione.
36 p. % solfato ferrico, (inoltre gesso ecc.)

Secondo il prof. Fleck questo nuovo antisettico ha il vantaggio di riunire in se l'azione ossidante dei sali ferrici e quella coaugulante del solfato ferroso. Vengono poi come coaugulanti l'allume ed il clorallume. Quest'ultimo prodotto del quale abbiamo fatto poch'anzi un breve cenno si vende (se liquido) in vasi della capacità di circa 500 gr. al prezzo di 2 franchi. Il suo valore intrinseco in base alla analisi succennata non supererebbe i 25 cent. è quindi a sconsigliarsi l'uso di questo disinfettante. L'allume e la polvere disinfettante di Gunther (che consta essenzialmente di solfato d'allumina) hanno un valore antisettico press'a poco eguale. La polvere disinfettante di Suvern contenente calce, catrame e cloruro magnesico è molto più energica del solfato magnesico: la si impiega nell'ospedale di Lipsia con successo come disinfettante ed è relativamente economica. Ma i più attivi ed efficaci disinfettanti sono ancora l'ipoclorito di calce coll'acido solforico, e l'ipoclorito col solfato di ferro. *D. I. Z.* 1872, p. 357 e 377.

3. Il ministero del Commercio in Austria sta ora istituendo (e crediamo abbia già istituito) un corso di filatura del vetro nei distretti vetrieri della Boemia. Abbiamo a questo proposito sott'occhio un lavoro del prof Hermann consigliere di sezione al Ministero del Commercio in Vienna: le comunicazioni che egli fa sono troppo interessanti perchè i lettori di questa *Gazzetta* non abbiano a conoscerle. I più recenti e rilevanti progressi nell'arte di filare il vetro sono dovuti ad un fabbricante Viennese Brunfaut; egli riuscì a produrre una composizione, capace di fornire un vetro in fili diritti o arricciati. Essi superano in sottigliezza i più fini filamenti del cotone e della seta. I fili lisci e diritti servono presentemente per far trecce che si impiegano poi per farne tappeti, coperte, scialli, cravatte, fazzolettini da collo, polsini, solini, guerniture d'abiti da donna, stoffe da mobili, lavori di maglia e da ricamo, tende. Per la morbidezza i fili di vetro si approssimano alla seta e producono al tatto la sensazione della lana più fina e del cotone. Le compressioni, gli urti, gli stiramenti e gli attriti non pregiudicano i fili di vetro così facilmente come i fili organici, ed

Digitized by Google

inoltre il vetro filato non è alterato nè dalla luce nè dal calore nè dall'umidità. Macchie di grasso ed altro si possono togliere mediante semplice lavaggio con acqua. Infine i tessuti in filo di vetro sono incombustibili, mantengono il calore meglio della lana o del cotone ed hanno un piccolissimo peso.

Siamo ancora lontanissimi dalla generalizzazione dell'industria del vetro filato. La produzione dei fili di vetro dipende ancora dalla composizione del vetro e questo è il segreto di un solo uomo al mondo. Si aggiunga che durante la filatura la abilità e destrezza dell'operajo sono tutto. Nulla meno non v'è dubbio che col tempo il nuovo trovato formerà la base di un'industria di grande importanza economica. È utile sapere che una ruota avente la circonferenza di circa 3 metri può filare 1800 metri di vetro al giorno: l'operazione della filatura è faticosa, esige continua attenzione e stanca l'occhio. Oggidì il vetro filato costa 360 a 400 fr. il chilg. in media: quello per polsini e coiffures costa di più; quello per cravatte da donna e solini costa meno: il vetro per cappelli da donna è ancora una rarità costando esso da 750 a 2250 fr. il chilg. *D. Ind. Zeit.*, 1872, 305.

4. Già altre voltre fu fatta parola in questa rivista dei varii metodi proposti e praticati dall'Inglese Ransome per la preparazione delle pietre artificiali. Noi ora accenniamo all'ultimo processo che Ransome fece patentare nel 1871 e che si basa sull'impiego della sabbja silicea solubile in soda caustica.

. Perciò si mescola intimamente sabbja silicea, calce e materie calcarî, sabbia, allumina e si preme entro forme la miscela così ottenuta: a poco a poco la massa si indurisce e diventa compatta per la formazione di silicato di calce. Le pietre ottenute in questo modo dette da Ransome « Aponiti » acquistano col tempo una grande solidità: dopo 10 settimane la loro resistenza fu trovata essere di 566 chilg per centimetro quadrato; sopportano egualmente il rigore dell'inverno di Russia e il calore del cielo indiano, si possono colorare e levigare e si lavorano benissimo.

D. I. Z. 1872-425.

5. Per l'argentatura del vetro R. Siemens utilizza come riducente l'aldeide etilica sotto forma di aldeidato di ammoniaca preparato introducendo gaz ammoniaco secco nell'aldeide. Si sciogglie separatamente il nitrato d'argento e l'aldeidato d'ammoniaca nell'acqua distillata poi si mescolano le due soluzioni e si filtra: le proporzioni più convenienti sono 4 g. nitrato argentico, 2,5 aldeidato di ammoniaca e 1 litro acqua. L'oggetto che si deve argentare viene poi riempito colla soluzione precedente e sospeso in un bagno maria che dolcemente si scalda: già a 50° C. avviene la separazione dell'argento metallico e la sua deposizione sul vetro; quando lo specchio metallico ha acquistato la voluta lucentezza si leva l'oggetto dal bagno maria, si versa il liquido argentico e si sciacqua con acqua pura

Archiv. f. Pharm. 1872 agosto.

6. In una delle riviste del 1871 riferimmo, da sorgenti inglesi, che la lavorazione industriale dell'ozokerite *o cera vegetale* per farne candele era praticata nella fabbrica di Siemssen e Field in Battersea (Ingh.). Ora il giornale tedesco D. Industrie Zeitemg riporta dall'Ind. Blähter la comunicazione curiosa che tutti i dati pubblicati su quell'argomento non siano che una finzione madornale. La coscienziosità di chi attinse e riportò questa notizia ci esclude ogni dubbio sulla sua autenticità e ci costringe anzi a credere che le così dette *candele di ozokerite* non siano altro che candele di sego rivestite di stearina.

7. Per l'esposizione internazionale di Londra del 1872, il prof. J. C. A. Boch di Copenaghen inviò parecchi esemplari di acido stearico e prodotti affini ottenuti con un processo nuovo e molto più vantaggioso di quelli tuttora generalmente usati. Bock osservò che la maggior parte dei grassi neutri constano di globuli grassi circondati da un rivestimento albuminoso che forma 1,0 a 1,5 p. 0/0 del peso del grasso. Secondo Bock il miglior modo per eliminare quella parte albuminosa è quello di trattare il grasso, per un certo tempo e ad una certa temperatura, con una piccola

Digitized by Google

quantità di acido solforico concentrato. Il grasso neutro così spogliato del suo rivestimento si trova allora in uno stato sotto il quale può facilmente essere decomposto, mediante l'ebollizione con acqua in vaso aperto; quest'ultima operazione esige parecchie ore: il progredire della decomposizione viene osservato coll'esame microscopico dei cristalli grassi o d'acido grasso. Quando la decomposizione del grasso è avvenuta si leva l'acqua contenente in soluzione la glicerina separatasi e la si porta coll'evaporazione al voluto grado di concentrazione.

Gli acidi grassi che formano circa il 90 p. 0/0 del grasso impiegato presentano sul principio un color bruno carico; l'operazione successiva deve avere per iscopo di scolorare il grasso eliminando in pari tempo le parti albuminose. Perciò i grassi impuri vengono trattati in vasi aperti colla soluzione di un corpo ossidante, il quale in parte ossida i principii coloranti, e li fa diventare specificamente più pesanti, sicchè ad operazione finita si separano sul fondo del vaso. Gli ossidanti impiegati da Bock sono acido solforico, nitrico o cloridrico con permanganato potassico, bicromato potassico od ipoclorito calcico.

Dopo di questo trattamento gli acidi grassi vengono lavati con acqua acidificata e quindi compressi o a caldo o a freddo; rimane per residuo l'acido stearico puro. A quanto si dice da persone autorevolissime il processo di Bock fornisce risultati ottimi sia per la qualità che per la quantità del prodotto.

Chemical News, Aug. 1872.

8. Recentemente furono concesse in Inghilterra molte patenti per la fabbricazione del così detto cuojo artificiale. C. E. Pickers di Londra propone di ridurre in pasta i cascami delle pilature di cotone, di formarne foglie o strisce che poi vengono rivestite di uno strato di vernice contenente olio di lino, gomma, barite, asfalto, cera, acetato di piombo e ossido ferrico; si ottiene in tal modo una massa avente l'aspetto del cuojo naturale. — W. Gale e W. Boyden di Bristol sfibrano e riducono in polvere i cascami di cuojo e pelle, li riscaldano con acido solforico o nitrico poi li lavano con acqua alcalina e con acqua semplice ed infine mescolano la pasta con colla e la pongono nelle forme dove in breve si indurisce e consolida. L'aggiunta di catrame compartisce al prodotto l'aspetto del cautchuc. Muratori di Torino propone per ultimo di immergere tessuti di cotone, lino o lana in una soluzione calda di colla ed allume, e di asciugare in aria calda dopo di avere cosparso le superficie con polvere di talco. Un tale preparato dovrebbe convenire per scarpe, lavori di selleria e careggie da macchine. *D. J. Z.* 1872, 348.

9. Si dovrebbe credere che il trattamento degli abiti di lana (usati) con sapone ordinario dovrebbe bastare per pulirli; e se pure non è così, poichè l'acido lattico ed acetico che sono contenuti nel sudore e dei quali gli abiti sono imbevuti, decompongono la soluzione di sapone in guisa che il grasso in quest'ultimo contenuto si depone sul tessuto e non può essere eliminato che con difficoltà. Invece convien meglio usare una soluzione di soda tiepida che si dovrà lasciare per alcune ora in contatto dell'abito da pulire, avendo cura di lavare poscia con acqua tiepida leggermente ammoniacale. *Deut. ind. Gew. Zeit.* 1872, *Ag.*

10. Il governo inglese ha recentemente nominato una commissione allo scopo di raccogliere informazioni intorno alla coltivazione del lino così detto di Nuova Zelanda o *Phormium tenax:* la Commissione ha ora pubblicato il suo rapporto dal quale togliamo i seguenti dati: nel 1870 esistevano in N. Zelanda 161 stabilimenti in cui si lavorava phormium tenax, e dove colla forza di 1450 c. v. e 1766 operai si producevano 4557 tonnellate di fibra commerciale. La lavorazione è generalmente fatta in modo che le foglie verdi della pianta vengono spogliate dell'epidermide passando fra due cilindri in movimento; le fibre così ottenute vengono poi lavate, seccate e imbiancate, e infine maciullate o a mano od a macchina dopo di che sono imballate e poste in commercio. Il processo di lavorazione non ha recentemente subito molte importanti modificazioni, però grazie alla maggiore abilità ed esperienza acqui-

Digitized by Google

stata dagli operai la fibra commerciale è ora molto migliore di quel che era alcuni anni or sono, e sul mercato inglese vi ha grande ricerca; i pratici asseriscono che il lino di Nuova Zelanda può assumere l'aspetto del canape di Manilla e se è ben lavorato può anche superare quest'ultimo.

Per ottenere 1 tonn. di fibra si richiede 5 1/2 tonn. di foglia verde. Per quanto riguarda le applicazioni del phormium tenax diamo qui sotto i risultati degli esperimenti eseguiti allo scopo di stabilire la durata delle corde di *phormium tenax* in paragone di quelle della canape di Manilla.

	Circonferenza prima—dopo l'esperimento in pollici inglesi		*Numero dei giorni in cui fu usato*	*Strada percorsa in piedi ingl. colla velocità di 1575 p. all'ora*	*Rapporto della durata*
Secco					
Canape di Manilla	1,43	1,23	20	915,000	100
Ph. ten. bianco	1,56	1,23	18	1,281,000	134
» catramato	1,56	1,34	15	686,250	74
Umido					
Canape di Manilla	1,43	1,12	22	1,006,500	110
Ph. ten. bianco	1,56	1,18	20	915,000	100
» catramato	1,56	1,34	19	869,250	95

La resistenza allo stiramento presentata dalle diverse varietà di Ph. ten. ora in commercio oscilla fra il 53 e l'84 p. 0/0 di quella della canape di Manilla: in media essa è del 69 p. 0/0. Invece la fibra preparata dagli indigeni ha una resistenza di 70 a 122 in media di 90 p. 0/0. D. J. Z. 1872. 205.

11. Sotto il titolo di *distinzione delle varie fibre tessili nei tessuti misti*, il prof. E. Kopp. del Politecnico di Zurico pubblicò nel *Moniteur Scientifique* del 1872 una memoria da lui già inserita fino dal 1870 (o 71) negli Annali del R. M. Industriale Italiano in Torino: Questo lavoro contiene in riassunto le reazioni caratteristiche e ben note delle fibre vegetali ed animali, nonchè la descrizione dei processi scientifici ed industriali coi quali si può riconoscere la presenza dell'una o dell'altra fibra tessile ed effettuarne la separazione per scopi industriali. Siccome la maggior parte di queste reazioni e processi sono già noti ai lettori di questa Gazzatta, e siccome d'altra parte è intenzione dell'autore di queste riviste tecniche di pubblicare tra non molto i risultati di un suo speciale lavoro su quell'argomento, così ci riserbiamo di riferire e discutere in quell'occasione sia le ricerche di Kopp, come anche quelle recentemente da altri eseguite col medesimo indirizzo.

12. Secondo le informazioni fatte di pubblica ragione da diversi industriali l'olio di filatura fabbricato da J. Hay. Thornbuon e C. in Leith (Scozia) è molto superiore a quelli ordinariamente usati. Questo olio di filatura serve per ingrassare la lana, jute, ec. prima di farle passare alle macchine cardatrici e filatrici: 5 litr. del medesimo possono mescolarsi benissimo con 20 litr. acqua leggermente alcalinizzata dall'ammoniaca: il prezzo è di circa 40 fr. al quintale. D. J. Z. 1872. 268.

13. Il vetro solubile è già da qualche tempo suggerito ed impiegato come sostituto del sapone nell'industria e nell'uso domestico: sono anche molto frequenti le miscele di sapone e vetro solubile poste in commercio col nome di *sapone*.

Finchè questa specie di sapone è venduta come tale ed il suo prezzo è proporzionato alla sua composizione non vi è nulla a ridire. Ma quando invece, come bene spesso accade, una mistura di sapone e vetro solubile è venduta al prezzo del sapone puro, in tal caso si commette una frode e si offende la pubblica buona fede. Questo si può dire dell'articolo oggidì molto frequente nel commercio del sapone

Digitized by Google

che è detto *composizione di vetro solubile o sapone senza grasso*. È una massa molle attaccaticcia che ha un leggero odore di mandorle amare e si raccomanda dalla reclame quotidiana dei giornali come un efficacissimo detersivo.

Dalle analisi eseguite nella Scuola Industriale di Monaco risulterebbe che questo prodotto ha la seguente composizione:

Acidi grassi. . . .	12,00
Acido silicico . . .	18,07
Soda	7,12
Glicerina.	2,84
Acqua	59,96
	99,98

La così detta composizione di vetro solubile è quindi un sapone oleico misto con glicerina e con una sol. molto concent. di vetro solubile, e profumato con nitrobenzina. Si è a quest'ora tentato in mille modi l'uso di questo nuovo sapone per lavare le biancherie ma bisogna confessare che vi si è rinunciato. Il vetro solubile pulisce al pari del vero sapone grazie all'alcali che contiene, ed agisce anche per l'acido silicico polverulento che si separa e che coll'agitazione che accompagna la lavatura strofina l'oggetto che si sta pulendo. Questo acido silicico ha però l'inconveniente di depositarsi sul tessuto, e di comunicargli dopo l'asciugamento una rigidezza molto sgradita.

Il prof. Meidinger che si è molto occupato in questo interessante argomento pubblicò or non é molto tempo nell'appendice della Gewerbe Zeitung, badese il risultato delle sue osservazioni sugli effetti buoni e cattivi del sapone con vetro solubile. Egli lo raccomanda per la pulitura di oggetti grossolani come tavoli da cucina, porte, parquets. Come sapone per le mani è eccellente ma è incerto se troverà molti fautori; le mani lavate con sapone di vetro solubile acquistano dopo l'asciugamento una ruvidezza sgradevole, ed i pori appajono ripieni di pulviscoli bianchi che non si possono eliminare che col lavaggio in acqua pura.

L'efficacia del vetro solubile dal punto di vista chimico è dovuta alla soda ch'esso contiene e alla facile decomponibilità del silicato di soda; siccome questo composto è più prontamente decomponibile del sapone così la sua azione dovrebbe anche essere più energica; non furono fatte su questo proposito esperienze di confronto. Per poter fare un paragone del prezzo fra il sapone puro e il sapone silicato devesi considerarne la composizione. Il sapone puro contiene in 100 p. un pò meno di 1/3 di acqua e 1/10 circa di soda e meno di 2/3 di grasso. La composizione di vetro solubile contiene in 100 p. circa 2/3 acqua, 1/10 circa di soda, 20 p. 0/0 circa di acido silicico. Se la soda del silicato sodico fosse attiva nella medesima misura della soda del sapone si dovrebbero ottenere eguali effetti da pesi eguali dei due detersivi; ma il prezzo del vetro solubile è la metà di quello del sapone ordinario. Non è improbabile che tutta la soda del vetro solubile sia utilizzata, ciò che non avviene di quella del sapone: ma su di ciò mancano dati esperimentali.

Gew. Zeit. e D. J. Z. 1872. 277, 325, 344.

14. P. Havrez professore nella Scuola professionale di Verviers ha intrapreso uno studio sull'influenza dell'allume nell'operazione dell'allumaggio della lana. Egli trovò che l'effetto dell'allume (in piccola dose) è di depositare idrato d'allumina nell'interno delle fibre ma che questa si ridiscioglie se l'allume è in troppo grande quantità, e quindi la lana trattata con molto allume prende tinte meno vive di quelle ottenute con piccole dosi d'allume. L'azione dell'allume è più energica se il bagno è caldo e se viene impiegato per lungo tempo. La decomposizione dell'allume è effettuata dalla lana stessa. Secondo Reimann avverrebbe per via di dialisi la separazione dei sin-

Digitized by Google

goli elementi dell'allume; probabilmente si separa dal solfato d'allumina dell'allume con solfato basico della medesima base, mentre l'acido in eccesso rimane nell'acqua circostante, che se si trova nella soluzione una considerevole quantità di allume, in tal caso esso impedisce la precipitazione del solfato basico di allumino, poichè lo ridiscioglie mano mano che si separa.

I risultati di Havrez corrispondono esattamente alla esperienza dei pratici. Ogni tintore di lana sa che il mordenzamento con allume, come ogni altro mordenzamento in generale è favorevole col buon processo della tintura solo entro certi limiti; al disopra di questi limiti i colori riescono meno vivi e meno belli. In generale si ammette che coll'allumaggio viene assorbita una quantità d'allume che corrisponde ad un decimo del peso della lana impiegata. Per la tintura di 30 chil. lana si richiedono quindi 3 chil. di allume. Questi 30 chil. di lana si tingono in una caldaja che contiene circa 1500 litri acqua, cosicchè la quantità di acqua che s'impiega per la tintura corrisponde a circa 1500 litri; in questa massa d'acqua si trovano disciolti 3 chil. o 3000 gr. di allume, cosicchè la soluzione contiene $1/_{500}$ od $1/_{20}$ p. % di allume.

Merita speciale interesse l'avere Havrez constatato con sicurezza il fatto che soverchie quantità di mordente possono essere sfavorevoli, fatto che non è mai abbastanza inculcato al tintore il quale bene spesso fa sperpero inutile di mordenti.

Reimann's Färb. Zeit. 1872. 32.

15. La leggera gradazione di giallo che si ottiene con alcune varietà di alizarina artificiale fu ascritta finora alla presenza di una sostanza gialla derivata dall'antracene e detta acido antraflavinico. Brandt di Muhlouse comunica che questa combinazione (Monoossiantrachinone di Liebermann; acido antraflavinico di Schunk) non possiede potere colorante; non solo essa non tinge i mordenti d'allumina e ferro, ma non colora in giallo, nemmeno la lacca alizarino-alluminica. Invece essa impartisce al rosso un tono azzurrognolo e rende la tinta torbida. Dovrebbesi quindi ammettere che la tendenza al giallo presentata dalle alizarine artificiali del commercio sarebbe da ascriversi ad una modificazione dell'alizarina stessa non già all'acido antraflavinico.

D. Ind. Zeit. 1872. 289.

16. In una lettura fatta alla Società chimica di Zurigo E. Kopp riferì i risultati ottenuti da indagini comparative istituite sui porpurati ed isoporpurati. Secondo Kopp si ottiene un maggior ricavo in isoporporato di potassa trattando il picrato d'ammoniaca con cianuro di potassio. Per tingere lana e seta con isoporpurato si usano con successo i sali di mercurio o piombo come mordenti: l'isoporpurato mercurico è rosso di porpora: è un colore che resiste alla luce solare ed alla azione dell'acido solforico; il sale corrispondente dell'acido purpurico (murexide) è meno vivo di colore e meno stabile; se si paragonano le reazioni chimiche dei porpurati ed isoporpurati tra loro si giunge alla conclusione che la costituzione chimica degli isoporpurati è completamente diversa da quella dei porpurati. *D. J. Z.* 1872. 316.

17. Secondo Wagner il miglior modo per ottenere una soluzione molibdica capace di tingere facilmente in bleu consiste nel sciogliere in 250 p. d'acqua 20 p. molibdato di soda, e 20 p. iposolfito di soda, nel portare la soluzione all'ebollizione e nell'aggiungere a popo a poco al liquido diventato limpido 6 ad 8 p. acido cloridrico di media concentrazione; dopo di ciò la soluzione prende un magnifico color bleu.

. . . .

18. Il rosso di anilina si ottiene, come è noto, facendo agire l'acido arsenico sull'anilina; per produrre 100 chil. di rosanilina (buona per violetto o bleu) si richiedono non meno di 400 chil. di acido arsenico; in alcune fabbriche se ne impiegano per fino 600 chil. al giorno. I residui arsenicali che si accumulano in tali fabbriche quando non siano un grave pericolo pel vicinato sono di grandissimo imbarazzo per chi li possiede e non sa come liberarsene senza inconvenienti. Di molti suggerimenti che furono dati neppure uno si potè chiamare veramente buono.

Digitized by Google

Due soli sono i modi coi quali si potrebbe ovviare a tali inconvenienti uno sarebbe quello di rinunciare all'uso dell'acido arsenico, l'altro invece consisterebbe nella regenerazione dell'acido arsenico dai residui di fabbrica. Ma nè coll'uno nè coll'altro si è finora riusciti ad ottenere buoni risultati pratici. Girard e De Laire (come leggiamo nei rendiconti dell'Accademia di Parigi) cercano ora di risolvere il problema per via indiretta (almeno in parte). Essi partono dal fatto che la più gran parte, forse il 90 p. 0/0 della rosanilina che attualmente si produce viene impiegata per la preparazione di altre materie coloranti bleu, violette, verdi, brune e quindi il consumo che si fa oggidì dell'acido arsenico nell'industria dei colori d'anilina si ridurrebbe forse di circa 2/5 se riuscisse di preparare *la rosanilina trifenilica* (bleu d'anilina) senza ricorrere al rosso di anilina. Questo risultato si può ottenere in base alle ricerche che Girard e De Laire istituirono intorno alla preparazione delle monamine secondarie feniliche e toluiliche ed alla loro trasformazione in rosanilina fenilica e toluilica ed in mauvanilina.

Si comincia col trasformare l'anilina (monofenilamina) in *difenilamina*, ciò si ottiene scaldando una miscela di anilina pura e di cloridrato di anilina alla temperatura di 250 a 260° sotto una pressione di 5 a 6 atmosfere; trascorse 10 ad 11 ore l'anilina è trasformata in gran parte in difenilamina; il prodotto greggio è trattato con acido cloridrico concentrato; quindi si allunga con acqua; il cloridrato di difenilamina essendo decomposto dall'acqua, la base precipita e dopo di averla ben lavata ed asciugata la si distilla a fuoco nudo o con una corrente di vapore. In modo affatto somigliante si possono preparare altre monamine secondarie. Per trasformare la difenilamina in materia colorante bleu si ponno impiegare gli stessi agenti d'ossidazione che sono capaci di trasformare l'anilina in rosanilina. Il più conveniente è il percloruro di carbonio, la reazione si eseguisce in recipienti chiusi e alla temperatura di oltre 160°; si svolge acido cloridrico e distilla il cloruro di carbonio. Il bleu greggio che rimane nella storta viene quindi purificato trattandolo con anilina e quindi con benzina.

19. A quest'ora si è già detto e scritto tanto in pro e contro dei colori d'anilina, che non si potrebbe veramente asserire se essi sieno innocui o meno. Onde chiarire questo punto F. Springnmühl si propose di determinare quanta fucsina (di cui era noto l'arsenico contenuto) si fissa sulla fibra in un processo ordinario di tintura con quella materia colorante. La quantità di arsenico contenuto nella fucsina impiegata per l'esperimento fu determinata cogli ordinarii processi analitici; il risultato dell'analisi di 14 campioni di fucsina commerciale fu il seguente:

1	6,5	p. 0/0 arsenico	6	4,0	p. 0/0 arsenico	11	0,9	p. 0/0 arsenico
2	5,9	» »	7	3,3	» »	12	0,9	» »
3	5,9	» »	8	2,05	» »	13	0,6	» »
4	5,1	» »	9	2,0	» »	14	0,25	» »
5	4,3	» »	10	1,7	» »			

Si può rilevare da questi dati che vi possono essere fucsine che contengono quantità non insignificanti di arsenico e si ha quindi ben ragione di impensierirsene. Però se si pensa quanto è piccola la quantità di fucsina che basta per tingere una grande quantità di lana si capisce di leggeri che anche con fucsine contenenti persino il 10 p. 0/0 di arsenico, la dose di quest'ultimo che può rimanere fissata sul tessuto con quelle tinto è relativamente piccolissima: l'esperimento conferma questa asserzione: si sciolse in un bicchiere 0,1 p. 0/0 di fucsina in acqua calda; la fucsina contiene 6,5 p. 0/0 di arsenico. Il bagno di tintura conteneva quindi 0,0065 gr. arsenico. In questo bagno si tinsero circa 1000 centimetri quadrati di lana bianca a 70°c.

Digitized by Google

che poi fu lavata con acqua pura 2 volte; dopo di questa operazione i 6,5 millg. di arsenico dovevano quindi essere ripartiti fra il bagno di tintura, la stoffa tinta e i due bagni di lavatura. Per sapere ora quanto arsenico poteva contenere la stoffa tinta bastava constatare solo quanto arsenico si trovava disciolto nel bagno di tintura e nelle acque di lavaggio. Si ottennero i seguenti risultati:

1) il bagno di tintura conteneva . . . . . . 5,1 millg. arsenico
2) la prima acqua di lavaggio . . . . . . 1,0 » »
3) la seconda acqua di lavaggio conteneva tracce indeterminabili di arsenico; in quest'acqua di lavaggio e nella fibra si contenevano dunque gr. 0,0004 arsenico.

Sperimentando coll'apparecchio di Marsh la seconda acqua di lavaggio e le stoffe tinte si ottenne da questo il solito deposito di arsenico ma in dose minore che da quello, sicchè si può ritenere che i 33 c. di stoffa contenevano circa un diecimilligrammo di arsenico. Nessuno potrebbe ammettere che un diecimilligrammo di arsenico suddiviso su di una superficie di 1000 centimetri quadrati possano esercitare una qualsiasi azione venefica.

Per quanto poi riguarda la fucsina nelle sue applicazioni alla colorazione di bevande dobbiamo dire che anche qui si è molto esagerato il pericolo; 1 litro d'alcool si può colorare in rosso con 2 centigrammi di fucsina; se si fosse impiegata la fucsina segnata 8 che contiene 2,05 p. 0/0 di arsenico, un litro d'alcool colorato con 0,02 gr. di questa fucsina conterrebbe 0,0004 gr. di arsenico, e 10 centim. cub. di quella soluzione conterrebbe la quattromillesima parte di un grammo. Siccome inoltre i liquori colorati non sono per la maggior parte bevuti a litro, così una quantità di arsenico come quella sopra accennata può essere trascurata e anche se fosse 20 volte tanto non vi potrebbe essere pericolo di avvelenamento.

É certo che vi sono casi in cui non si deve dimenticare che la fucsina contiene arsenico, ed ovunque questa materia colorante viene impiegata allo stato concentrato come nei colori a pastelli bisogna ricercarsi della presenza dell'arsenico.

Musterzeitung, 1872: 23.

20. Ispirate dal desiderio di tutelare la pubblica salute sono le ricerche intraprese dal Romei allo scopo di comprovare la presenza della fucsina nei comestibili. Il metodo suggerito da Romei si basa sul fatto che l'alcool amilico scioglie la fucsina in rosso mentre non esercita alcuna azione sulla maggior parte delle sostanze, che colorano i frutti in rosso; secondo Romei si potrebbe rintracciare in questa semplicissima maniera 1 diecimilligrammo di fucsina ed anche meno in 100 gr. del liquido preso in esame. *Zschrft. für An. Ch. e D. J. Z.* 1872. 378.

21. Da qualche tempo si trova in commercio un bel color rosa che trova molto favore; è un colore d'anilina rosso cremisino cupo, che rende molto; costa 8 fr. per chil. I suoi caratteri chimici sono i seguenti:

a) Acidi

1) L'acido cloridrico concentrato lo scioglie in giallo carico; la soluzione allungata con molt'acqua o quasi neutralizzata con ammoniaca diventa rossa cremisina; aumentando la dose dell'alcali il liquido si scolora con separazione di un corpo fioccoso bianco.

2) L'acido solforico concentrato cambia in giallo il rosso, ma la soluzione è incompleta rimanendo un residuo incoloro cristallino che si scioglie in molt'acqua ma si precipita coll'alcool, questo residuo è solfato di calce.

3) L'acido nitrico (p. sp. 1,28) scioglie il colore in arancio che col riscaldamento passa al rosso scuro e diventa opaco; aggiungendo acqua si forma una soluzione rosso carnico.

4) L'acido acetico e l'acido lattico sciolgono il colore senza modificarlo.

Digitized by Google

b) Alcali

La potassa caustica distrugge in breve tempo il colore alla temperatura ordinaria; il latte di calce si comporta nello stesso modo.

c) Calore

Ad alta temperatura il colore si distrugge e si cambia in nero mentre si sente odor d'aglio; eseguendo la prova in un tubetto da saggio si ottiene un sublimato cristallino bianco che si riconosce essere acido arsenioso; incinerendo il colore in una capsula si ottiene un residuo contenente arsenico ed una traccia di acido fosforico con calce.

Tutte queste reazioni accennano alla presenza di fucsina, di calce e di un acido dell'arsenico (acido arsenico); la fucsina poi risultò all' alisi non essere altro che arseniato di rosanilina.

Dalle precedenti informazioni si può concludere che il nuovo colore in discorso è oltremodo velenoso, e chi lo usa deve starsi ben in guardia onde evitare sgraziati accidenti. *Würtembergisches Gewerbeblatt*, 1872. 27.

22. Già da qualche tempo nelle tintorie di lana invece di oricella si usa quella materia colorante che è un prodotto accessorio delle fabbriche di fucsina e si trova in commercio col nome di *cerise od oricella d'anilina*. Mentre sul principio si vedeva questo colore allo stato impuro o greggio, oggidì i fabbricanti cercano di purificarlo alla meglio e ridurlo capace di applicazione anche per colori più fini. Il miglior prodotto è oggidì fabbricato da R. Knosp di Stoccarda il quale fornisce sotto il nome di Granato un colore che si distingue per la purezza delle sue nuance. Esso non presenta il tono turchino del ciliegio d' anilina, ma produce un bruno granato simile a quello che si ottiene col carmino d'indaco, acido picrico e curcuma.

Il Granato in discorso è completamente solubile nell'acqua e possiede un potere colorante paragonabile a quello della fucsina; si distingue dal cerise perchè questo lascia sempre un residuo insolubile inutilizzabile il quale rende in gran parte illusorio il vantaggio del suo basso prezzo; il granato costa solo 20 fr. il chil.; lo si fissa facilmente su lana, seta, cotone, pelli e legno; per la lana basta usare il mordente di cremortartaro; il cotone non esige che un ingallaggio; per la seta non si richiede mordente. *Färber Zeit.* 1872. 27.

23. Si ottiene un bel ponceau su cotone con fucsina nel modo seguente: si immerge il cotone (5 chil.) in un bagno bollente di 750 gr. curcuma e 250 gr. sommacco; ve lo si mantiene per alcune ore; poi si aggiunge al bagno 250 a 375 gr. acido solforico; si ottiene così un giallo chiaro che si cambia in ponceau in un bagno di fucsina giallastra. Invece di sommacco si può impiegare flavina.

Secondo un altro processo si tinge il filo dapprima in giallo con curcuma ed acido solforico, poi si passa ad un mordenzamento con tannino ed in fine si tinge con fucsina. *Reimann Färb. Zeit*, 1872. 43.

24. La safranina, colore d' anilina introdotto nelle tintorie di seta e cotone quale surrogato del cartame, non fu mai oggetto d'indagine chimica prima che A. V. Hofmann e A. Geyger ne facessero nello scorso anno argomento di scientifica ricerca. L'analisi chimica vi riscontrò insieme a carbonato di calce e a sal da cucina il cloridrato di una base colorante; questo cloridrato cristallizza in cristalli rossicci solubili in acqua e alcool, insolubili nell' etere e nelle soluzioni saline. L'analisi condusse alle formole:

$$C_{20}H_{21}N_4Cl \quad e \quad C_{21}H_{21}N_4Cl.$$

Non riesci a Hofmann e Geiger di preparare la base in istato di completa purezza; tralasciando di riferire i particolari descritti nella memoria originale ci limiteremo

Digitized by Google

a dire che tutti i sali della safranina mostrano una caratteristica reazione. Aggiungendo acido cloridrico concentrato od anche acido solforico alla soluzione nei medesimi, il color rosso bruno della soluzione passa in un bel violetto che l'ulteriore aggiunta di un acido trasforma in bleu carico per passare quindi al verde carico ed infine al verde chiaro. Allungando adagio adagio con acqua la soluzione acida si osservano in ordine inverso i medesimi fenomeni di colorazione.

Gli esperimenti relativi alla preparazione della safranina non fornirono decisivi risultati; pochi dati ancor si possiedono sulla produzione industriale della safranina; secondo Méne si ottiene la safranina trattando successivamente l'anilina con acido nitrico ed acido arsenico; secondo Girard si prestano meglio per la fabbricazione della safranina le aniline aventi un punto d'ebollizione elevato. Hofmann e Geiger tentarono ogni mezzo per ottenere safranina: risultò il migliore quello che impiega come ossidante l'acido cromico.

Secondo i citati chimici la safranina dovrebbe ritenersi come un derivato della toluidina e la formola $C_{21}H_{20}N_4$ a cui conduce l'analisi s'accorda col modo di formazione di quel corpo. Questa formola ricorda quella assegnata da Perkin alla mauveina:

Safranina $C_{21}H_{20}N_4$
Mauveina $C_{27}H_{24}N_4$

Si sarebbe quasi inclinati a ritenere la mauveina come safranina fenilica: $C_{27}H_{24}N_4=C_{21}H_{19}(C_6H_5)N_4$. È un fatto che facendo reagire all'ebollizione l'anilina sulla safranina si ottiene un colore violetto, e inoltre è noto che la safranina e la mauveina sotto l'influenza degli acidi concentrati presentano i medesimi fenomeni di colorazione. Non bisogna però lasciarsi sedurre da queste analogie.

D. Ind. Zeit. 1872. n. 28.

25. Il violetto Exton è una materia colorante violetta di mammola, posta in commercio dalla fabbrica Geigy di Basilea; produce bellissime gradazioni di tinta sulla lana. Il bagno di tintura è preparato con silicato di soda; quest'ultimo non ha che l'ufficio di digrassare la lana e non agisce punto come mordente.

Reimann Färb. Zeit. 1872, n. 31.

26. Basandosi sulla reazione del bicromato di potassa su certi sali d'anilina in soluzione concentrata, durante la quale avviene un'energica ossidazione e la formazione di un abbondante precipitato nero, Paraf Javal di Thann cercò or son sei anni di profittarne per tingere il cotone in nero; per questo intento Paraf immergeva la stoffa in un bagno di un sale d'anilina e bicromato potassico; in pratica si incontrarono però grandi ostacoli dipendenti in gran parte dalla difficoltà di trovare il più conveniente grado di concentrazione della soluzione. Recentemente Jul. Persoz ha comunicato alla Società Industriale di Mulhouse, avere egli tentato di ottenere il color nero d'anilina colle medesime sostanze senza mescolarle previamente, ma invece polverizzando (suddividendo il più possibile) le soluzioni e facendo cadere sul tessuto che si vuol tingere la pioggia minuta di sale d'anilina e di bicromato potassico. Tra i sali d'anilina quelli che meno si prestano alla produzione del nero sono i sali ad acidi organici; i sali dell'acido solforico cloridrico e nitrico non reagiscono che con grande lentezza e contatto del bicromato finchè sono neutri; la reazione si stabilisce invece immediatamente quando si aggiunge un leggero eccesso d'acido; si può quindi accelerare o ritardare ad arbitrio la produzione del nero d'anilina a seconda che si aggiunge alla miscela una dose più o meno grande di un acido; non si devono però oltrepassare senza pericolo certi limiti; se la soluzione è neutra il nero non si produce; se è troppo acida la reazione è troppo viva sicchè i liquidi non hanno il tempo di mescolarsi e di penetrare nei pori del tessuto. Esperimenti preliminari a riguardo del grado di acidità della soluzione del sale d'anilina che si deve impiegare, hanno mostrato che bisogna impiegare un sale d'anilina che con-

Digitized by Google

tenga per 1 equival. di base 2 equiv. di acido. È del pari di importanza il grado di concentrazione del liquido.

Persoz ha cercato di stabilire la composizione delle aniline da impiegarsi per nero; i suoi risultati sono i seguenti:

Cloridrato d'anilina

	Neutro	*Biacido*	*Triacido*
Acido cloridrico del commercio	10 gr.	20 gr.	30 gr.
Anilina	10 »	10 »	10 »
Acqua	200 »	200 »	200 »

Solfato d'Anilina

	Neutro	*Biacido*	*Triacido*
Acido solforico del commercio	5 gr.	10 gr.	15 gr.
Anilina	10 »	10 »	10 »
Acqua	200 »	200 »	200 »

Nitrato d'Anilina

	Neutro	*Biacido*
Acido nitrico del commercio	15 gr.	30 gr.
Anilina	10 »	10 »
Acqua	200 »	200 »

Le conseguenze generali che Persoz deriva dalle sue indagini sono le seguenti:

1° i sali neutri d'anilina si devono in ogni caso evitare;

2° i sali d'anilina biacidi, specialmente il bisolfato, danno soddisfacenti risultati; il cloridrato triacido conviene meglio del biacido;

3° i solfati d'anilina tendono a produrre un nero rossigno; il cloridrato e il nitrato danno un nero con riflesso violetto o turchino;

4° la miscela di bisolfato e bicloridrato di anilina fornisce i migliori risultati;

5° è necessario impiegare una soluzione piuttosto concentrata di bicromato (80 gr per litro).

Per sviluppare meglio il nero conviene lavare la stoffa in acqua e immergerla quindi in un bagno caldo di sapone; anche il calore è favorevole allo sviluppo della tinta. *D. J. Z.* 1872, p. 284.

27. Un bel colore nero e bruno su lana mediante cromato di potassa nello stesso bagno si può ottenere col seguente processo: pel nero si impiegano ogni 15 chil. di lana, 375 gr. cromato potassico e 45 gr. acido solforico; si fa bollire la lana per un'ora e mezza in questo bagno; quindi si tinge con 6 chil. campeccio e 300 gr. caliatour su bagno nuovo. Se il nero è un pò rossigno si aggiunge decozione di legno giallo. Pel bruno si fa bollire la lana nel medesimo bagno di mordente e si tinge quindi con Brasile; se il colore è troppo oscuro si impiegano parti eguali di legno rosso, Costa Rica e Bimas. Se il bruno deve essere giallognolo bisogna aggiungere legno giallo o curcuma: se il colore non è abbastanza carico si aggiunge al bagno un po' di campluio; se infine il colore e troppo carico si aggiungerà un po' di acido solforico. *M. Zeitung*, 1872, 289.

28. Per stampare disegni neri su stoffe M. Vial raccomandò nella accademia delle scienze di Parigi il seguente processo. Se si immerge una stoffa (cotone, lana, seta), in una soluzione di nitrato argentico, la si fa scolare e vi si comprime quindi sopra una lamina di zinco piombo o rame, si produce immediatamente in quei punti

Digitized by Google

in cui ha avuto luogo il contatto fra la stoffa, una colorazione grigia ed anche nera a seconda della concentrazione della soluzione argentica, e della natura del metallo impiegato, e il disegno della lamina appare distinto. Si ha solo da lavare la stoffa per eliminare l'eccedente soluzione d'argento e si ottiene così un disegno che è molto più fino di quello ottenuto coi metodi ordinarii, resiste agli acidi ed agli alcali e scompare solo colla stoffa. Se si vuole stampare stoffe con lamine tipografiche si dovrà ricoprirne la superficie con un leggiero velo d'argento; se si impiegano piastre d'acciajo bisogna rivestirle di rame. *D. I. Z.* 1872, 298.

29. Si ottiene un nero resistente al follone facendo bollire la lana (1 chil.) per un'ora con 30 gr. cromato potassico, 8 gr. vitriolo di rame e 27 gr. cremortartaro. Si tinge quindi con 250 gr. campeccio 15 gr. acido solforico.

Dopo il mordenzamento come pure dopo la tintura bisogna lavare la lana, dopo di che si rinnova l'ebollizione col mordente, se si vuole che il colore resista al follone. *Färber Zeitun*, 1871, 298.

30. Le macchie nere che presentano bene spesso le stoffe tinte con cocciniglia sono, come è noto, attribuite dai tintori al ferro. Secondo una comunicazione fatta da Guignet alla società chimica di Parigi queste macchie nere sarebbero dovute al carminato di calce che è una polvere nera insolubile nell'acqua: questo sale si scioglie facilmente nell'acido acetico con un color rosso e rimane sotto forme di residuo nero dopo l'evaporazione della soluzione. *D. Ind. Zeit.*, 1871, 348

31. Per levare le macchie d'inchiostro su tessuti colorati che non resisterebbero all'azione di acidi come l'acido cloridrico ed anche dell'ipoclorito, serve bene secondo Böttger una soluzione concentrata di pirofosfato di soda con cui si lava la macchia; l'azione è lenta se la macchia non è recente. *Böttger's Polyt. Notzbltt.*, 1872, 13.

32. La così detta « *lacca di Parigi* » che serve quasi esclusivamente per l'inverniciatura degli intarsii ed incisioni in legno onde dare alla rugosa superficie del legno la lucentezza che dar non si può colla pulitura è un liquido limpido trasparente di color bruno castagno. Secondo l'analisi di Gräger la lacca di Parigi sarebbe una soluzione alcoolica di 34 p. % resina in 66 p. % alcool: viene frequentemente falsificata ma con poco successo: la difficoltà di imitarla sta principalmente nel trovare la giusta proporzione di resina e d'alcool.

Gräger comunica che per ottenere facilmente ed in breve tempo una lacca simile a quella di Parigi conviene seguire questo processo: si scioglie 1 p. di buona lacca (resina) in 3 a 4 p. alcool (a 92 p. %) in un grande matraccio a bagno maria: poi si aggiunge a poco a poco tant'acqua distillata fin al punto di separare una massa caseosa bianca mentre il restante liquido rimane perfettamente limpido; generalmente si richiedono su 3 p. d'alcool 1 p. d'acqua. Si fa colare la massa su tela; si comprime bene il precipitato, quindi si filtra su carta i liquidi ottenuti da questa prima filtrazione: il precipitato può essere trattato una seconda volta con alcool (a 67 p. %) e il liquido ottenuto aggiunto ai precedenti. La soluzione limpida è poi messa in un alambicco per separarne tutto l'alcool; si toglie poi la resina, la si asciuga sul bagno maria finchè non perde più di peso; a questo punto la si scioglie col doppio del suo peso di alcool da 96 a 98 p. % e si aggiunge alla soluzione un po' di essenza di lavanda. Secondo Gräger la materia che si separa dalla resina mediante il descritto trattamento è un particolare acido grasso solubile a caldo in alcool etere e petrolio e capace di saponificarsi a contatto degli alcali.

D. I. Z. 1872, 336 *e Polyth. Notizblatt* 1872.

33. È cosa nota che se si espongono fiori violetti o turchini ai vapori di un sigaro ardente o di una pipa si manifesta un sorprendente cambiamento di colore; i fiori passano al verde senza che la loro struttura sia alterata; questo color verde è tanto più intenso quanto più forte era il colore primitivo dei fiori p. es. l'*Iberis Umbellata* e l'*Hesperis Matronalis.*

Questo fenomeno è dovuto alla presenza di una leggera dose di ammoniaca nel

Digitized by Google

fumo del tabacco, la quale come tutti gli alcali in generale colora in verde i fiori violetti e bleu.

Ma questo fenomeno è solo di breve durata: i fiori appassiscono perchè i vapori a cui furono esposti erano troppo caldi, e il verde passa tantosto al giallo bruno.

Molto meglio riesce l'esperimento nel gas ammoniaco allungato con aria: i fiori vengono collocati pel gambo nella canna di un imbuto che si capovolge sopra un piatto in cui si è versata alquanta ammoniaca liquida; dopo alcuni minuti si manifestano i seguenti cambiamenti di colore: i fiori bleu, violetti e cremisini chiari prendono un magnifico color verde: quelli di color cremisino carico come i garofani si colorano in nero: quelli cremisini come la *diehnis coronata* diventano violetti carichi; e quelli bianchi diventano giallognoli: singolare è il cambiamento di colore subito dai fiori variegati nei quali le venature rosse diventano verdi e il bianco diventa giallo. La fucsina a fiori bianchi e rossi esposta ai vapori di ammoniaca diventa gialla bleu e verde.

Se dopo essere avvenuti questi cambiamenti di colore si immergono i fiori in acqua pura, essi mantengono per qualche ora la nuova tinta finchè a poco a poco ritornano nello stato primitivo; facendo agire l'ammoniaca per alcune ore, tutti i fiori indistintamente prendono un color bruno senza avvizzirsi.

Gli *Aster* inodori prendono a contatto dell'ammoniaca un odore dolce aromatico. Per comunicare agli *Aster* bleu violetti o rossi un bel colore rosso col quale si possano conservare durante l'inverno per farne ghirlande si usa di solito bagnarli con acido nitrico allungato; ma questo metodo è molto imperfetto perchè l'acido non agisce uniformemente; si ottengono molto migliori risultati sottoponendo i fiori degli *Aster* all'azione dei vapori di acido cloridrico entro una carretta di legna.

Dopo due, quattro od al più sei ore l'azione dell'acido cloridrico è terminata e i fiori hanno preso un bel rosso carminio o cremisino a seconda della loro primitiva colorazione: poi si appendono in una camera ariosa ed ombreggiata per essiccarli; bisogna conservarli in luogo secco ed oscuro.

Puschet—Boye. Ind. und Gerv. Blit. 1872, 241.

34. In una precedente memoria sulla teoria dei *colori detti di corpo* (Ding. Jour 1872, Bnd. 202, p. 544) Stein fondò la sua spiegazione pella formazione di una certa specie dei medesimi colori sulla particolare cooperazione della luce bianca.

Questa spiegazione si può così riassumere:

1) Tutti i colori che contengono gli elementi per la formazione del bianco (leucogeni) subiscono una decomposizione sotto l'influenza predominante delle oscillazioni luminose bianche.

2) Questa decomposizione consiste in ciò che in seguito al prevalente movimento della luce bianca gli elementi leucogeni sono costretti a mescolarsi insieme nei rapporti convenienti per fare il bianco.

Così espressa questa spiegazione è indipendente da ciò che si vuol considerare come elemento leucogeno. Stein ha preso perciò il rosso, il giallo, il bleu perchè sono i colori più semplici, i veri elementi dei colori, e ritiene che la sua spiegazione s'accorda benissimo con tutte le opinioni le quali ammettono che il bianco possa ottenersi con elementi colorati. Ed è sicuro che la formazione del bianco può avvenire solo *con certi determinati rapporti di mescolanza* di quegli elementi colorati. Quindi ne consegue che i colori complessi ci appaiono come colori perchè contengono gli elementi leucogeni in altri rapporti di mescolanza, la parte che è presente in eccesso deve rendersi visibile dopo che la parte leucogena fu trasformata in bianco. I colori formatisi in questo modo siano essi semplici o composti si possono secondo Stein chiamare *colori residui* (Restfarben).

È lecito ammettere che vi siano molti colori di questo genere dei quali noi non abbiamo conoscenza. Per quanto sia delicato il nostro organo visivo ci riesce però difficile e il più spesso impossibile il riconoscere in un dato colore la presenza di

Digitized by Google

piccole dosi di uno o più altri colori. Nullameno noi possiamo, così dice Stein, trovare nel bianco un mezzo mediante il quale eseguire l'analisi di uno di tali colori. Che il bruno appartenga a questa categoria non si può negare, quanto al nero lo si può facilmente provare. In tutti i colori composti di due elementi noi possiamo distinguere almeno 3 varianti cioè:

1) la miscela neutra in cui nessuno dei due componenti si fa particolarmente rimarcare;

2) la miscela in cui predomina uno, e

3) la miscela in cui predomina l'altro dei componenti.

Tale è per esempio il caso dei violetto di cui distinguiamo: a) il violetto neutro, b) il violetto bleu, c) il violetto rosso.

Ai colori con tre componenti corrispondono almeno quattro varietà e noi distinguiamo infatti nel bruno oltre il tono neutro anche il bruno giallo, il bruno rosso, il bruno nero. Se per il nero, il così detto *nero carbone* costituisce lo stato neutro le sue varietà saranno, nero bleu, nero rosso, nero giallo. Questi ultimi pertanto non sono compresi nella nomenclatura ordinaria dei colori e vedremo tra poco perchè.

Se si mescola il nero col rosso esso passa al bruno: il bruno è adunque una varietà del nero cioè nero con rosso. Ora siccome sappiamo che si può ottenere il bruno con rosso giallo e bleu, ne viene da sè che il nero deve contenere i medesimi elementi senza rosso o con una parte più piccola di rosso. La prima ipotesi è improbabile poichè se si esclude il rosso rimarrebbero il giallo ed il bleu i quali producono il verde: se si accetta la seconda ipotesi resta a domandarsi quale è l'elemento che predomina nel rosso, poichè l'uno o l'altro deve predominare in paragone del rapporto di mescolanza pel bruno, altrimenti si otterrebbe ancora il bruno. Stein non ha tralasciato di eseguire su questo argomento indagini esperimentali che noi non possiamo ora descrivere: diremo solo che egli conclude contenere il nero minor dose di giallo che il bruno ed il verde, e che nel nero, in altre parole, predomina il bleu.

É noto a tutti che i toni più carichi del bleu, verde, violetto e bruno sembrano neri, e noi riconosciamo il vero colore in tali casi solo osservando il corpo per trasparenza in sottilissimo strato, oppure guardando nella luce riflessa sotto un angolo d'incidenza molto grande. Questo equivale, secondo Stein, al mescolarli con luce bianca. Le esperienze di Stein concorrono a far ritenere che questi toni carichi contengono infatti il nero e rappresentano quindi varietà del nero che si decompone solo sotto le suindicate condizioni. *Jour. für prakt. Chem.* 1872, 5, 328.

Dingl. Journal, 1872, 205, 443.

35. C. P. H. Vaughan in Londra ottenne l'anno scorso una patente pel seguente processo.

Si trattano i cascami di stagno con una soluzione di potassa caustica o soda caustica p. sp. 1,2: si fa quindi scolare il liquido, si introduce mediante una pompa una corrente d'aria atmosferica entro i vasi contenenti il metallo, poi vi si versa di nuovo il liquido alcalino e si ripetono queste operazioni finchè la più gran parte della soluzione alcalina è stata trasformata in un soluzione di stannato alcalino. Si facilita la reazione riscaldando leggermente sia le soluzioni che l'aria che devono essere poste in contatto del metallo. *Berichte d. D. Ch.-Ges. Berl.* 1872.

36. Nell'anno 1870 l'acido borico fu impiegato in Svezia sotto il nome di *Aseptina* in grandi quantità come mezzo di conservazione del latte e della carne: per questo ultimo scopo si aggiunse anche un po' di allume. Hirschberg ha ultimamente fatto esperimenti sull'efficacia antisettica di questa sostanza (Arch. f. Pharmacie). In 1 chlg. di latte appena munto fu disciolto 1 gr. di acido borico polverizzato e la miscela fu abbandonata in un locale a 12,5° C dove si trovava latte non trattato con acido borico. Solo dopo 96 ore il latte coll'acido borico manifestò una leggiera reazione acida; dopo 120 ore questa reazione era più sensibile; il latte senza acido borico manife-

Digitized by Google

stò invece dopo 36 ore una forte reazione acida. La separazione del fior di latte fu nel secondo caso più pronta che nel primo.

Il latte trattato con acido borico non diede che pochissimo fiore e l'osservazione non potè essere continuata perchè il latte cominciava a decomporsi. In base a questi risultati Hirschberg asserisce che l'acido borico è un eccellente mezzo per conservare il latte, ma esso però non permette la separazione del fiore senza acidificazione del latte stesso.

La birra resiste più del latte quando venga trattata nelle medesime proporzioni con acido borico. *D. I. Zeitung*, 1872, 345.

37. Già da alcuni anni sono posti in commercio certe varietà di oltremare che quantunque di colore molto carico si vendono nullameno a prezzi molto bassi. Secondo Fürstenau (Ding. Polyt. Juornal Jul. 1872) essi sono mescolati con bianco, benchè questo sia poco visibile. Ma se se ne raschia col temperino una piccola quantità su un foglio di carta e si pone il pulviscolo così ottenuto sopra il campione in questione, esso appare come una macchia chiara, e questo è il vero colore: siccome questa differenza non si può scorgere che all'atto pratico, il compratore non può accorgersi dell'inganno che al momento di usare del suo oltremare. Questa falsificazione si eseguisce mescolando l'oltremare gemino con sostanze bianche le quali secondo Fürstenau devono essere tali da diventare trasparenti quando sono mescolate coll'acqua, e devono anche essere alquanto solubili in questo liquido: tali sono il solfato di calce macinato e cristallizzato, l'alabastro, il gesso fibroso, il mica.

D. Ind. Zeitung, 1872, 335.

38. *La falsificazione del caffè di cicoria con polvere di torba* si pratica nelle Fiandre sopra una scala colossale. Il prof. Swartz di Gand ne fa cenno nel Polyt. Centralblatt. Questa falsificazione si riconosce per la grande abbondanza di ceneri del caffè sospetto; la cicoria dà solo il 4 p. 0/0 di ceneri : se vi si aggiunge ancora il 2 p. 0/0 per la sabbia aderente alle radici, si ha il 6 p. 0/0 di ceneri; un caffè di cicoria che desse più del 6 p. 0/0 di ceneri potrebbe sospettarsi falsificato poichè la torba fornisce 8 fino a 20 p. 0/0 di cenere. Siccome però vi sono anche torbe che danno solo 1 p. 0/0 di cenere, conviene in tal caso determinare mediante l'ebollizione con acqua la quantità delle parti solubili. La cicoria contiene 57 fino a 65 p. 0/0 di parti solubili nell'acqua; la torba invece circa 2 p. 0/0. Inoltre i granuli della cicoria precipitano pei primi, la torba invece rimane come sospesa e galleggiante. Si può separare la torba col cloroformio bollente, il quale fornisce coll'evaporazione una materia bruna, resinosa, fragile simile al bitume e che, bruciando, diffonde l'odore caratteristico del fumo di torba. La cicoria non si scioglie nel cloroformio. Siccome i falsificatori onde migliorare l'aspetto del loro prodotto aggiungono circa l'1 p. 0/0 di olio, questo si scioglie nel cloroformio insime alla materia bituminosa della torba, dalla quale si può separare trattando la soluzione cloroformica con una miscela di alcool ed etere. *D. I. Z.* 1872, 338.

39. È una pratica lecita nel territorio chinese in cui si coltiva il tè, il mescolare colle foglie vere di tè, foglie di altre piante meno preziose ed utili. Questa notizia è data dal sig. Medhurst console inglese a Shangay il quale soggiunge che quest'operazione di falsificare il thè si eseguisce sopra vasta scala e forma una vera industria che è di grande lucro per chi la esercita.

Le foglie che devono servire a falsificare il thè sono raccolte in aprile e maggio; vengono abbandonate al sole per qualche tempo onde comincino a fermentare. Quindi si assortiscono a seconda della grandezza come le foglie genuine di thè e si fanno torrefare negli ordinarii forni a thè. Esse acquistano in tal modo un aspetto che non è dissimile da quello delle vere foglie di thè; in tale stato vengono portate a Shangay dove si mescolano col thè genuino nel rapporto del 10 al 20 p. 0/0. Le classi povere di Shangay consumano già da qualche tempo le foglie torrefatte di piante comuni invece del thè per loro troppo caro; la falsificazione del thè destinato

Digitized by Google

pel commercio si pratica già da 10 anni e andò accrescendo di dimensioni d'anno in anno. Medimrst calcola che il consumo di foglie per quello scopo ascese nel 1871 a 200000 chlg.

Le decozioni di foglie non sono certamente velenose per coloro che le bevono, ma sarebbe desiderabile che questa industria fosse posta sotto il controllo dell'autorità, per impedire di mettere in commercio thè falsificato per thè genuino.

Blätter für Gew. Tech. und Ind. 1872.

40. Senza dilungarci molto a spiegare i vantaggi che può avere nell'economia domestica l'uso di pentole chiuse in cui, con risparmio di legna e di tempo, si possono preparare le vivande, riportiamo nella seguente tabella i risultati ottenuti dal prof. Innichen di Lucerna che si è occupato con molto amore di questo argomento; si noti che il combustibile impiegato dall'esperimentatore era gaz comune: ma ciò non cambia le conclusioni generali che si possono cavare dai risultati di Innichen:

	PENTOLA COMUNE		PENTOLA DI PAPIN		RISPARMIO p. 100 in	
	Tempo in minuti	Gas in piedi cubici	Tempo in minuti	Gas in piedi cubici	Tempo	Gas
Manzo	159	2,49	43	0,55	72,95	77,91
Majale (affumicato) . .	117	2,82	38	1,08	67,52	61,70
Patate	53	1,43	20	0,5	62.26	65,03
Piselli	92	1,7	34	0,68	63,04	62,94
Fagiuoli	113	1,7	48	0,77	57,52	54,70
Frutta						
Pere—intiere	167	3,15	52	1,22	68,86	61,27
» —in pezzi . . .	162	2,5	46	0,78	71,60	68,80
Mele dolci in pezzi .	134	2,52	43	0,58	67,91	76,98
Castagne	147	3,12	57	0,98	61,22	68,9
			Risparmio medio		65,54	66,09

D'onde si vede che per il manzo si deve nella pentola comune continuare l'ebollizione per 159 minuti (partendo dal momento che comincia a bollire) consumando 2,49 p. c. di gaz, mentre nella pentola di Papin si richiedono solo 49 minuti con un consumo di 0,55 p. c. avendo così un risparmio di circa il 75 p. % in tempo ed in combustibile. Questo risparmio non è nella stessa misura per tutti i comestibili: in media esso è del 66 p. % o di circa di 2/3 in tempo e combustibile; quindi se a mo' di esempio si richiedono per cuocere una vivanda nella pentola ordinaria 30 minuti e 3 chilg. di legna, nella pentola di Papin basteranno 10 minuti ed 1 chilg. di legna: abbiamo preso ad esempio le legna perchè questo è l'ordinario nostro combustibile e perchè è al tutto indifferente l'impiegare questo od altro combustibile; il risparmio è sempre del 66 p. % all'incirca. Le esperienze qui riportate furono eseguite col gaz perchè con questo si può regolar meglio il consumo e misurarlo esattamente col contatore. *Dingl. Polit Jour. 1872. 412.*

Digitized by Google

11. Già in altre riviste abbiamo fatto qualche cenno su varii rimedii che la mala fede diffonde e l'ignoranza accreditata ogni giorno più. Anche nella presente riportiamo i risultati analitici pubblicati dal Dr. Jacobsen di Berlino nel suo Chemische-Technisches Repertorium..

« *Rimedio infallibile di Wipprecht contro l' emiorania* »; consta di 3 boccette segnate 1.2.3; il N. 1 contiene solfo, il N. 2 tracce di tannino il N. tracce di una decozione vegetale.

« *Pomata di Gattlieb Stürzenegger* »; olio di lauro ceraso 1 p., grasso comune 5 p.: costa 6 fr. 25 ogni scatola di 30 gr.

« *Eau del Lys—Emulsione laiteuse aux sucs de Lys* ». I gigli del fabricante M. Lohse contengono zinco (ossido) poichè secondo l'analisi di Schädler la sua emulsione contiene 2 p. ossido di zinco, 2 p. talco 4 p. glicerina e 200 acqua di rose.

« *Balsamo Bilfinger contro reumatismo* » contiene sapone, acqua, spirito, spirito canforato, ammoniaca, e tintura di pepe, e una specie di balsamo opodeldoc, molto caro.

« *Tintura conservatrice pei capelli* »: arnica, glicerina, spirito e acqua (60 p. %) e costa 7 fr. 50.

« *Balsamo di formiche del Dr. Livingstone* », questa mistura non contiene acido formico ma bensì olio di ricino, balsamo del Perù ed essenza di Bergamotto.

« *Tintura per capelli* » se ne mette in commercio una nuova ogni giorno e tutte sono velenose perchè contengono senz'eccezione piombo. Notiamo per la prima:

« *The Mexican Hair Renewer di Collupin Londra* » contenente 1 gr. acetato di piombo 3 gr. latte di solfo, 32 gr. glicerina 165 gr. acqua; costa 4 fr.

« *Regenerateur Universel di Tallandier* »; è una miscela di acetato di piombo, iposolfito di piombo, iposolfito di soda glicerina ed acqua.

« *Englisches Haarvasser e Har Restorer* » contengono ambedue acetato di piombo iposolfito di soda glicerina ed acqua.

Milano, gennaio 1873.

L. Gabba.

SOMMARIO DI GIORNALI

Archives des sciences physique et naturelles

t. XLV, da settembre a dicembre 1872.

H. Topsoe — *Ricerche chimiche e cristallografiche sopra diversi sali.* p. 76-83.

Iposolfato di ferro $FeS_2O_6+7H_2O$. Questo sale a cui Heeren aveva dato anteriormente la formola $FeS_2O_6+5H_2O$, cristallizza sotto delle forme appartenenti al sistema triclinoedrico. Questi cristalli perdono nell' aria secca una molecola d' acqua. Gli elementi cristallografici sono:

$$a : b : c : = 1 : 0,4498 ; 0,4243$$

$$001 : 010 = 81°2'; \; 001 : 100 = 62°52'; \; 100:010 = 102°43'5''.$$

$$\xi = 107°10'5''. \quad \eta = 120°36'. \quad \zeta = 70°38'5''.$$

Digitized by Google

Forme osservate :

(100) (110) (010) (011) (0$\bar{1}$1) ($\bar{2}$11) (001) ($\bar{1}$01) ($\bar{2}$01)

I cristalli sono appiattiti secondo (100) o (110) che sono nello stesso tempo la direzione del clivaggio.

Gli iposolfati di nikel , di zinco, di magnesio, hanno per formola : $MS_2O_6+6H_2O$ e sono perfettamente isomorfi col sale di manganese, descritto prima da Marignac, Gli elementi cristallografici sono :

	Sale di nikel	*Sale di magnesio*
a : b : c : =	0,6842 : 0,9819 : 1	0,6895 : 0,9858 : 1
001 : 010 =	88°38'	89°44'
001 : 100 =	61 43	61 48
100 : 010 =	86 75	86 27
ξ =	89°29'	89°32'
η =	118 15,2	118 10
ζ =	93 37	93 21

Forme osservate :

(110) ($\bar{1}$10) (100) (011) ($\bar{1}\bar{1}$2) ($\bar{1}$01) ($\bar{1}\bar{1}$2) (0$\bar{1}$1)

alcune volte anche la base (100) per i sali di magnesio.

Alcuni angoli solamente sono stati misurati per il sale di zinco e stabiliscono il suo perfetto isomorfismo con i precedenti.

Tutti questi sali presentano dei clivaggi perfetti parallelamente alle faccie (100) (110) ($\bar{1}$10). Formano ordinariamente, come il sale di manganese, dei prismi o aghi striati, un poco appiattiti secondo (110) o (100) e più spesso senza facce terminali.

L' iposolfato di cadmio $CdS_2O_6+6H_2O$, cristallizza sotto delle forme che non sembrano potersi accostare alle precedenti sebbene appartenenti allo stesso sistema cristallino. I cristalli, sopra i quali furono osservate le forme (100), (010), (110), (001), ($\bar{2}\bar{1}$1), (0$\bar{1}$1), sono ordinariamente appiattiti, secondo (100); la facce ($\bar{2}$11) e (0$\bar{1}$1) sono ben sviluppate raramente.

Gli elementi, di cui la determinazione esatta presenta molte difficoltà, per la deliquescenza dei cristalli, sono :

$$a : b : c : = 1 : 0,8315 : 0,8146$$

$$001 : 010 = 90°45'; \; 001 : 100 = 73°13'; \; 100 : 010 = 112°17'5''.$$

$$\xi = 86°15'5''; \quad \eta = 107°52' \quad \zeta = 66°53'$$

Clivaggio facile parallelo alle facce (100), un poco meno perfetto secondo (110).

L' iposolfato di cobalto, al quale Heeren aveva attribuito la formula $CoS_2O_6+6H_2O$, cristallizza, alla temperatura ordinaria, con otto molecole d'acqua; ma i cristalli s'efforiscono all'aria secca e perdono in un essiccatore posti sopra l'acido solforico due molecole d'acqua. I cristalli tabulari, doppiamente obbliqui, si distinguono per il piccolo numero di facce, ossia : (001), (100), (010), (1$\bar{1}$0), (1$\bar{1}$1), fra le quali le due ultime sono molto poco sviluppate. Gli elementi sono :

$$a : b : c : = 1 : 0,8682 : 0,9748$$

$$001 : 010 = 72°24'; \; 001 : 100 = 89°10'; \; 100 : 010 = 74°39'$$

$$\xi = 108°14'; \quad \eta = 85°12'; \quad \zeta = 106°4'.$$

Digitized by Google

I cristalli si clivano facilmente secondo le faccie (001) e (100).

Gli arseniati di potassa e d'ammoniaca MH_2AsO_4, le di cui forme cristalline sono conosciute dopo le ricerche di Mitscherlich, sono, secondo le numerose determinazioni eseguite, di dimensioni intieramente di accordo con quelle dei fosfati corrispondenti, dimodochè si osservano qui le stesse differenze fra il sale di potassa e il sale d'ammoniaca:

Arseniato di potassa $a : c : = 1 : 0,6633$; $111 : \bar{1}11 = 57°52'$

» d'ammoniaca $a : c : = 1 : 0,7096$; $111 : \bar{1}11 = 60°7'$.

Il *clorato di stronziana*, al quale Souchay qualche anno addietro aveva dato la formula $SrCl_2O_6 + 5H_2O$, cristallizza, dopo fatte molte ricerche, senza acqua di cristallizzazione, in ottaedri romboedrici deliquescenti, di cui gli spigoli longitudinali son troncati dal prisma (110). Oltre tali forme si osservano delle facce di un altro ottaedro (311), come le ugnature sopra gli angoli laterali all'estremità dell'asse *a*, che ciò non ostante non si trova che alla metà superiore dei cristalli i quali per conseguenza sono emiedrici. La deliquescenza dei cristalli fa sì che le misure non possono essere prese con esattezza, esse hanno dato:

$$a : b : c : = 1 : 0,9174 : 0,6003.$$

Il clorato bibasico di mercurio, $HgO.HgCl_2O_6 + H_2O$, che si ottiene sciogliendo il biossido di mercurio in eccesso nell'acido clorico diluito, cristallizza per evaporazione spontanea della soluzione in cristalli limpidi molto grandi, le di cui faccie sono dotate di uno splendore adamantino.

Appartengono al sistema rombico; le forme osservate sono (010), (110), (100), (011), (031), (111).

I cristalli sono tabulari secondo (010), mentre che le faccie della forma (111) sono molto piccole,

$$a : b : c : = 1 : 0,7974 : 0,6459.$$

Per l'azione dell'acqua calda il sale si scompone depositandosi del biossido di mercurio.

Il bromato corrispondente si ottiene, sia precipitando una soluzione di nitraro di biossido di mercurio col bromato di potassa, sia per la soluzione del biossido di mercurio nell'acido bromico allungato, con l'aiuto del calore. Il sale cristallizza allora per raffreddamento del liquido, mentre che (nell'ultimo caso) un sale neutro descritto da Rammelsberg resta in soluzione. I cristalli sono completamente isomorfi a quelli del clorato [$a : b : c : = 1 : 0,7997 : 0,6278$] di cui si osservano pure le forme nel bromato con la sola differenza che in luogo del prisma orizzontale (031) del clorato, si trova nell'altro sale il prisma (012).

Il bromato di cadmio contiene dopo le fatte ricerche, due molecole d'acqua — in analogia con le osservazioni di Wächter — mentre che Rammelsberg gli aveva anteriormente attribuita la formula $CdBr_2O_6 + H_2O$. Cristallizza in prismi romboedrici (110) di cui i lati sono tagliati dalle faccie di altri due prismi (012) e (320) e che sono terminati dalle faccie dei prismi orizzontali (101), (201) e (011). Oltre di queste forme si riscontrano spesso delle facce di ottaedri o sia (111), (121) e (122).

I cristalli sono limpidi con facce molto splendenti. Le dimensioni sono:

$$a : b : c : = 1 : 0,9884 : 0,7392.$$

Il bromato di rame $CuBr_2O_6 + 6H_2O$, cristallizza come i bromati di magnesio, di zinco ecc., in ottaedri, i di cui angoli son tagliati dalle facce d'esaedri. Non gode della proprietà di doppia rifrazione. Rammelsberg non gli aveva assegnato che cinque molecole d'acqua.

Digitized by Google

Il solfato di platinodiamina, $Pt(NH_3)_4SO_4$ (solfato della base di Peyrone), cristallizza come lo rimarcò Peyrone in ottaedri quadratici, i di cui angoli culminanti sono troncati dalla base. Oltre tali forme s'incontrano ancora delle facce di ottaedri (113) e (201). Le dimensioni sono, a : c = 1 : 1,0250 (c asse verticale).

Il seleniato d'ammoniaca neutro, ottenuto per saturazione dell'acido selenico e per l'evaporazione spontanea della soluzione, cristallizza in prismi o tavole appartenenti al sistema monoclinoedrico. Le forme osservate sono: la base (001) secondo la quale i cristalli sono spesso tabulari, il prisma (011), le due emipiramidi (111) e ($\bar{1}$11), e le forme (100) e (101). Le dimensioni sono a : b : c = 1,2065 : 1 : 1,9013, l'angolo che fanno fra loro gli assi obbliqui a : c = 64°27'. Le proprietà ottiche confermano pienamente l'ammissione del sistema obbliquo.

Benchè l'autore abbia preparato questo sale molte volte pure l'ottenne sempre sotto tali forme che non possono per niente rapportarsi ai cristalli rombici che v. Lang descrisse alcuni anni addietro e che sono isomorfi a quelli del solfato neutro d'ammoniaca. Sembra dunque che il seleniato sia dimorfo, ma dapoichè l'autore non è riuscito ad ottenere i cristalli rombici, ignora completamente le condizioni in cui essi si formano. L'analisi dei cristalli monoclinoedrici, che non contengono del resto che dell'acido selenico e e dell'ammoniaca e che hanno reazione neutra sopra la carta di tornasole, ha dato 43,7 p. c. di selenio, ciò che si avvicina molto a 44,1 p. c. che esigerebbe la formola.

Il solfato di glucinio $BeSO_4+4H_2O$. I cristalli quadratici sono degli ottaedri i di cui angoli laterali sono tagliati dalle faccie di un prisma. Prendendo l'ottaedro come inverso (101) e il prisma come prisma normale (110) — ciò sembra conveniente per far risultare il rapporto che esiste fra questo sale ed il seleniato rombico — le dimensioni si trovano, dietro un gran numero di misure, a : c : = 1 : 0,9461 (c asse verticale) 101 : 10$\bar{1}$ = 011 : 01$\bar{1}$ = 93°10'5".

Il seleniato di glucinio, $BeSeO_4+4H_2O$. I cristalli rombici sono delle combinazioni di due prismi (101) e (011) che spesso si trovano sviluppate in modo da formare un ottaedro. Rassomigliano completamente ai cristalli del solfato e si avvicinano anche in ciò che riguarda i loro angoli alle forme quadratiche: a : b : c = 1 : 0,9602 : 0,9027, 101 : 10$\bar{1}$ = 95°51'; 011 : 01$\bar{1}$ = 93°32'. Si vede dunque chiaro che vi è in questo caso un nuovo esempio d'isomorfismo fra delle sostanze le di cui forme appartengono a dei sistemi cristallografici differenti, sopra cui Marignac già da lungo tempo ha richiamato l'attenzione. Tuttavia per provare che i rapporti di simmetria, contrariamente alle opinioni rigorose di qualche cristallografo, non mettono nella natura fra i diversi sistemi delle barriere che non si possono e che non si oppongono ad allargare la nozione esatta d'isomorfia di maniera ad abbracciare tutti i casi in cui si trovano delle analogie negli angoli senza guardare alle differenze dei sistemi cristallini, l'autore cercò di far cristallizzare insieme questi due sali per vedere se formavano « delle mescolanze isomorfe ». Le numerose esperienze da lui fatte lo condussero a dei risultati molto favorevoli, o sia che i due sali in quistione danno molto facilmente luogo a delle combinazioni, nelle quali la proporzione fra i due acidi varia a secondo della composizione della soluzione da cui son cristallizzati. Ma, siccome i due sali appartengono a due sistemi differenti, i prodotti della loro riunione, debbono necessariamente apparire ora con delle forme quadratiche, ciò che avviene quando la proporzione dell'acido solforico si innalza al di sopra di 7,3 atomi per uno di acido selenico, ora sotto forme rombiche, ogni qual volta la quantità dell'acido solforico s'abbassa al disotto di 4 atomi per ciascun atomo d'acido selenico.

L'autore attesa l'importanza dell'argomento si propone di estendere le sue esperienze ad altre sostanze come; per esempio, i clorati di soda e di argento che sembrano, come egli vide da un'esperienza preliminare, poter dare delle combinazioni a composizione variabile.

A. Wanklyn — *Sopra l'acqua e l'analisi dell'acqua*. p. 93-97.

Questo processo, chiamato dall'autore processo ammoniacale, consiste nell'ossidare

delle sostanze organiche per mezzo di una soluzione fortemente alcalina ed a misurare la quantità d'ammoniaca sviluppata a causa dell'ossidazione. L'autore ha operato come mezzo ossidante il permanganato di potassa presentando esso il yantaggio di non aver azione sopra l'ammoniaca prodotta. Egli sottopose un gran numero di sostanze azotate come anche tutti i composti ammoniacati, delle amidi degli acidi, delle sostanze come la piperina, l'acido ippurico, la creatina, gli alcaoidi naturali, 'albumina, la gelatina, l'acido cerico e la picolina e tutte diedero sviluppo d'ammoniaca. Delle ulteriori ricerche fatte allo scopo di vedere se vi fossero dei composti organici azotati che non sviluppassero ammoniaca, fatti bollire col permenganato, diedero i risultati che esporremo.

Furono trovati solo tre composti organici azotati i quali non sviluppavano ammoniaca trattate con soluzione alcalina del permanganato che sono l'acido picrico, il ferrocianuro di potassa. e l'urea, il quale ultimo caso presenta un interesse speciale Poichè eseminando la formula dell'urea, si trova che essa contiene una quantità di idrogeno minore di quella che è necessaria per trasformare la totalità del suo azoto in ammoniaca. Essa assimilandosi l'acqua, dà dell'ammoniaca e dell'acido carbonico; ma assimilandosi l'ossigeno non può sviluppare più della metà del suo azoto sotto forma d'ammoniaca.

L'autore continuando le sue esperienze, trovò che l'urea s'impossessa senza alcuna difficoltà degli elementi dell'acqua, sviluppando la totalità del suo azoto sotto forma d'ammoniaca, mantenendola per poco tempo in contatto della potassa caustica alla temperatura di 150°. Una tale proprietà sembra appartenere esclusivamente non solo all'urea libera ma anche all'urea copulata.

Però benchè tutti i composti organici azotati sotto l'azione del permanganato alcalino, ad eccezione dei tre accennati sopra, cedano l'ammoniaca, pure non son tutti che la cedono nella loro totalità, come la morfina, la naftilamina e la toluidina che non ne cedono che la metà.

L'autore nelle sue esperienze sopra l'analisi delle acque potabili cercò un reattivo capace di far riconoscere la presenza dei germi organici per i loro caratteri chimici. Egli scelse il bianco d'uovo, adoperando delle soluzioni molto diluite che contenessero cioè 400 volte di acqua del peso del bianco d'uovo impiegato con l'aggiunta di un po' di carbonato di soda. Fatta la soluzione la versa in una storta, contenente 400 centimetri cubici d'acqua pura, in cui viene sottoposta all'azione del permanganato alcalino. La tavola che siegue dà i risultati ottenuti:

Bianco d'uovo allo stato umido milligrammi	*Ammoniaca trovata milligrammi*	*Ammoniaca calcolata milligrammi*
17,69	0,210	0,214
17,58	0,213	0,2127
41,80	0,505	0,5038
27,87	0,350	0,337
12,20	0,145	0,1476
7,47	0,095	0,0904
23,065	0,275	0,279

Si vede che la più piccola quantità di bianco d'uovo adoperata è di 7,47 milligrammi, ciò che corrisponde a circa un milligrammo d'albumina secca, e l'autore ammette che il processo ammoniacale può arrivare a stimare quantitativamente fino ad 1 milligrammo d'albumina secca per litro d'acqua, e può essere riconosciuta facimente quando esiste nella proporzione di $1/_{20}$ di milligrammo per ogni litro d'acqua.

L'autore propone di chiamare « ammaniaca albuminoide » l'ammoniaca sviluppata per l'azione del permanganato, e sostiene caldamente che adoperando questo mezzo non vi è pericolo che i nitrati possano venir confusi con l'albumina.

Digitized by Google

Croft de Toronto — *Produzione anormale d'ozono,* p. 97.

L'autore osservò svaporando dell'acido jodico, allo stato sciropposo, che come esso comincia a cristallizzare, si sviluppa un fortissimo odore di ozono, che viene anche indicato dai reattivi ordinarii; costatò che tale sviluppo di ozono avviene quando la cristallizzazione è già molto avanzata; però egli conchiude che non può dare una spiegazione soddisfacente di tale fenomeno.

J. B. Schnetzler — *Contribuzione alla teoria della fermentazione alcoolica,* p. 121-134.

Dal corso delle esperienze che l' autore presenta nella sua memoria originale si traggono le seguenti conclusioni:

1. La fermentazione alcoolica con sviluppo di gas è prodotta dalle cellule viventi del Saccaromico che si trovano nel lievito; avviene il caso in cui il Mucor, l'Aspargillus e il Penicilium non la producono con sviluppo di gas quando si trovano nello stesso liquido.

2. Le cellule del Saccaromico non resitono ad una ebollizione prolungata.

3. La fracidezza può produrre un cambiamento nella composizione chimica di un liquido fermentescibile senza che vi sia sviluppo di gas.

4. La stessa quantità di materia antisettica può produrre degli effetti differenti in un liquido fermentescibile, secondochè i funghi si trovino nel liquido allo stato di riposo o in piena vegetazione.

5. La muffa impedisce spesso lo sviluppo dei Saccaromici e viceversa.

6. Il freddo può guastare la chiarificazione e la maturazione del vino.

7, Il lievito macinato, benchè racchiuda ancora qualche cellula di lievito vivente, non produce giammai così presto la fermentazione come il lievito intatto.

8. Nel succo dei lamponi non bollito, esposto all'aria, i funghi di fermentazione (Saccaromici) si sviluppano prima della muffa. Nello stesso succo bollito, esposto all' aria, non vi è più fermentazione, ma si forma la muffa. Bollito in una provetta chiusa con del cotone, non vi è nè fermentazione, nè muffa.

W. Marcet — *Ricerche sopra i fenomeni chimici della nutrizione del tessuto dei muscoli e dei polmoni allo stato normale e nella tisi turbercolosa,* p. 153-172.

Il punto di partenza dell' autore in questa sua lunga memoria è l'idea che il tessuto degli animali e dei vegetali debba essere necessariamente composto di tre ordini di sostanze nettamente definite. Egli dopo una ben lunga serie di esperimenti e ragionamenti arriva alle seguenti conclusioni:

I. Che il tessuto muscolare, e per conseguenza, tutti gli altri tessuti animali sono composti di tre classi di sostanze:

1. Quelle che formano il tessuto propriamente detto allo stato di maturità, e che restano insolubili quando si fa un estratto del tessuto.

2. Quelle che formano il liquido nutritivo e che sono destinate ad essere trasformati in tessuto insolubile. Tali sostanze sono sempre allo stato colloide.

3. Quelle che sono in via d'eliminazione e che rappresentano il detrito del tessuto. Esse sono cristalloidi. L'acido fosforico e la potassa, in questa terza classe, si trovano sempre nella proporzione di 43 a 57, proporzione che rappresentanta il pirofosfato di potassa, o il fosfato neutro tribasico che sarebbe stato convertito in pirofosfato durante l'analisi.

II. Che si può ottenere artificialmente dell'acido fosforico colloide, facendo dializzare una mescolanza di fosfato di soda e di cloruro di potassio.

III. Che la formazione del tessuto muscolare in maturità, o di quello che si sostituisse al detrito, è semplicemente il risultato d'una trasformazione morfologica della dissoluzione nutritiva colloida.

IV. Che la proporzione della potassa nel tessuto muscolare in via d'eliminazione, essendo molto più grande di quella che si ritrova nel tessuto allo stato di maturità se ne deve conchiudere che il sangue fornisce al tessuto una certa quantità di po-

Digitized by Google

tassa, di cui l'unico scopo è l'eliminazione dell'acido fosforico assimilato. Sarebbe impossibile altrimenti di spiegare la formazione del fosfato cristalloide di cui è stata tenuta parola.

V. Che la dimagrazione muscolare, che ha luogo abitualmente nei casi di tisi tubercolosa, è dovuta piuttosto ad una atonia o ad una debolezza nella nutrizione, che ad un cambiamento di natura che si sarebbe operato nei fenomeni chimici della nutrizione dei muscoli.

VI. Che la nutrizione del tessuto polmonare allo stato normale è caratterizzata, dal fatto che l'acido fosforico e la potassa in via d' eliminazione non si presentano più nelle proporzioni di un sale cristalloide, e che vi è potente ragione per far credere che la potassa sia condottà fuori dell'organo, sopratutto dall' acido carbonico, sotta forma di carbonato.

VII. Che il tessuto polmonare contiene proporzione molto più grande d' albumina solubile coaugulabile e meno di materie albuminose in via d' eliminazione che il muscolo, fatto che trova la sua spiegazione nella mancanza di diffusibilità dell'albumina, e nella facilità colla quale le materie azotate cristalloidi possono passare nella circolazione polmonare.

VIII. Che i polmoni turbercolosi, quasi esclusivamente allo stato di tessuto fibroso è di materie caseose, come si trovano abitualmente dopo la morte per tisi, sono sottomessi ad un fenomeno di nutrizione, nel quale la potassa non è più eliminata dall'acido carbonico, ma apparentemente dall'acido fosforico, come avviene nel caso della nutrizione del tessuto dei muscoli. Infatti si ritrovano nel polmone tubercoloso, queste sostanze in via d' eliminazione nelle proporzioni approssimative del pirofosfato. Si è a questo fenomeno di nutrizione che si deve attribuire l'assenza di putrefazione del tessuto pulmonare tubercoloso prima della morte.

Dall'insieme di questo lavoro si vede che si può riconoscere nella natura un fenomeno ciclico di transformazione dello stato cristalloide allo stato colloide senza il quale cambiamento in ciclo non sarebbe possibile di spiegare la nutrizione delle piante e degli animali.

H. Topsoe — *Determinazioni dei pesi specifici e dei volumi molecolari dei diversi sali*, p. 223-228.

Digitized by Google

	SITSEMA CRISTALLINO	PESO SPECIFICO	PESO MOLECOLARE	VOLUME MOLECOLARE
$SiFl_4,2AmFl$	Regolare	1,970	178	90,0
$SnFl_4,2AmFl$*	Esagonale	2,887	268	92,8
$ZrFl_4,2KFl$	Rombico	3,582	282	78,7
$PdCl_4,2AmCl$	Regolare	2,418	335,6	147,1
$PdCl_4,2KCl$**	»	2,739	397,8	145,3
$PtCl_4,2KCl$	»	3,065	446,4	145,6
$SnBr_4,2AmBr$	»	3,505	684	180,9
$SnBr_4,2KBr$	»	3,783	676,2	178,7
$PtBr_4,2AmBr$	»	4,200	713,4	169,9
$PtBr_4,2KBr$	»	4,541	755,6	166,4
$PtJ_4,2AmJ$	»	4,610	995,4	216,0
$PtJ_4,2KJ$	»	5,031	1037,6	206,2
$PtBr_4,PbBr_2$	?	6,025	884,5	146,8
$TaFl_5,2KFl$*	Rombico	4,056	393,2	96,9
$NbOFl_3,2KFl+H_2O$*	Monoclinoedrico	2,813	301,2	107,1
$TiFl_4,2KFl+H_2O$*	»	2,992	260,2	87.0
$SnFl_4,2KFl+H_2O$*	Rombico	3,053	328,2	107,5
$SiFl_4,2LiFl+2H_2O$	Monoclinoedrico	2,244	192	85,6
$SiFl_4,CaFl_2+2H_2O$	»	2,254	218	96,7
$PtCl_4,PbCl_2+3H_2O$	?	3,681	671,4	182,4
$PtCl_4,BaCl_2+4H_2O$	Monoclinoedrico	2,868	619,4	216,0
$SiFl_4,CuFl_2+4H_2O$	»	2,535	277,4	109,4
$TiFl_4,CuFl_2+4H_2O$	»	2,529	299,4	118,4
$NbOFl_3,CuFl_2+4H_2O$	»	2,750	340,4	123,8
$PtCl_4,2NaCl+6H_2O$	Triclinoedrico	2,500	564,4	226,0
$PtBr_4,2NaBr+6H_2O$	»	3,323	831,4	250,2
$PtJ_4,2NaJ+6H_2O$	?	3,707	1113,4	300,4
$SiFl_4,MgFl_2+6H_2O$	Esagonale	1,761	274	155,6
$SiFl_4,MnFl_2+6H_2O$	»	1,858	305,0	164,6

* *Le osservazioni marcate con questo segno furono fatte sopra sali preparati da Marignac.*

** *I valori citati furono trovati col sale precipitato; i cristalli ottenuti dalla soluzione del precipitato diedero 2,806.*

Digitized by Google

	SISTEMA CRISTALLINO	PESO SPECIFICO	PESO MOLECOLARE	VOLUME MOLECOLARE
$SiFl_4,NiFl_2+6H_2O$	Esagonale	2,109	308,8	146,4
$SiFl_4,CoFl_2+6H_2O$ . . .	»	2,067	308,8	149,2
$SiFl_4CuFl_2+6H_2O$	»	2,207	313,4	143,4
$SiFl_4ZnFl_2+6H_2O$	»	2,104	315,2	149,5
$ZrFl_4,NiFl_2+6H_2O$* . . .	»	2,227	370,4	166,3
$ZrFl_4,ZnFl_2+6H_2O$* . . .	»	2,255	376,8	167,1
$SnFl_4,MnFl_2+6H_2O$* . . .	»	2,307	395	171,2
$SnFl_4,CoFl_2+6H_2O$* . . .	»	2,604	452	173,6
$PdCl_4,MgCl_2+6H_2O$ . . .	»	2,124	451,5	212,5
$PdCl_4,NiCl_2+6H_2O$ . . .	»	2,353	486,4	207,3
$PdCl_4,ZnCl_2+6H_2O$ . . .	»	2,359	492,8	208,9
$PtCl_4,MgCl_2+6H_2O$ . . .	»	2,437	442,4	222,5
$PtCl_4,MnCl_2+6H_2O$ . . .	»	2,692	573,4	213,0
$PtCl_4,FeCl_2+6H_2O$ . . .	»	2,714	574,4	211,3
$PtCl_4,NiCl_2+6H_2O$	»	2,798	577,2	206,3
$PtCl_4,CuCl_2+6H_2O$ . . .	»	2,734	581,8	212,8
$PtCl_4,CdCl_2+6H_2O$ . . .	»	2,882	630,4	218,7
$PtBr_4,NiBr_2+6H_2O$ . . .	»	3,715	844,2	227,2
PtJ_4,NiJ_2+6H_2O	»	3,976	1126,2	283,2
PtJ_4,MgJ_2+9H_2O	»	3,458	1045,4	302,3
PtJ_4,MnJ_2+9H_2O	»	3,604	1176,4	326,4
PtJ_4,FeJ_2+9H_2O	»	3,455	1177,4	340,8
PtJ_4,NiJ_2+9H_2O	»	3,549	1180,2	326,2
PtJ_4,CoJ_2+9H_2O	»	3,618	1180,2	326,2
PtJ_4,ZnJ_2+9H_2O	»	3,689	1186,2	321,7
$PtBr_4,SrBr_2+10H_2O$ . . .	»	2,923	944,7	323,2
$PtBr_4,BaBr_2+10H_2O$ . . .	»	3,713	994,4	267,8
$PtCl_4,MgCl_2+12H_2O$ . . .	Esagonale	2,060	650,4	315,3
$PtCl_4,MnCl_2+12H_2O$ . . .	»	2,112	681,4	322,6
$PtBr_4,MgBr_2+12H_2O$ . .	»	2,802	917,4	327,4
$PtBr_4,MnBr_2+12H_2O$ . . .	»	2,759	984,4	343,7

Digitized by Google

	SISTEMA CRISTALLINO	PESO SPECIFICO	PESO MOLECOLARE	VOLUME MOLECOLARE
$PtBr_4,CoBr_2+12H_2O$	Esagonale	2,762	952,2	344,6
$PtBr_4,ZnBr_2+12H_2O$	»	2,877	958,2	383,4
$PtBr_4,CoBr_2+12H_2O$	?	2,634	933,4	354,4
PtJ_4,CoJ_2+12H_2O	Esagonale	3,048	1215,4	408,1
MnK_3Cy_6	Monoclinoedrico	1,821	328,3	180,3
CoK_3Cy_6	»	1,913	332,3	173,7
$FeAm_4Cy_6,2AmCl+3H_2O$.	Esagonale	1,490	445,0	298,6
$(1/_2Ba1/_2Cd)Cl_2+2H_2O$ . .	Triclinoedrico	2,968	231,5	78,0
$(1/_2Ba1/_2Cd)Br_2+2H_2O$ . .	»	3,687	320,5	86,9
$NiBr_2,6NH_3$	Regolare	1,837	320,8	174,6
$NiJ_2,6NH_3$	»	2,101	414,4	197,1
$CdCl_2,2NH_3$	Regolare	2,632	217	82,5
$CdBr_2,2NH_3$	»	3,366	306	90,9
SeO_3H_2	Monoclinoedrico	3,123	129	41,3
Na_2SO_4	Rombico	3,098	189,4	61,1
$2/_3K1/_2NaSeO_4$	Esagonale	3,095	213,5	69,0
$AmHSeO_4$	Rombico	2,409	162,4	67,4
Am_2SeO_4	Monoclinoedrico	2,162	179,4	83,0
K_2SeO_4	Rombico	3,050	221,6	72,6
$Li_2SeO_4+H_2O$	Monoclinoedrico	2,439	175,4	71,9
$CaSeO_4+2H_2O$	Monoclinoedrico	2,676	219,4	82,0
$MnSeO_4+2H_2O$	Rombico	2,949	234,4	79,5
$CdSeO_4+2H_2O$	»	3,632	291,4	80,2
$MnSeO_4+5H_2O$	Triclinoedrico	2,334	288,4	123,6
$CoSeO_4+5H_2O$	»	2,512	292,2	116,3
$CuSeO_4+5H_2O$	»	2,559	296,8	116,0
$ZnSeO_4+5H_2O$	»	2,591	298,6	115,3
$MgSeO_4+6H_2O$	Monoclinoedrico	1,928	275,4	142,8
$CoSeO_4+6H_2O$	»	2,179	310,2	142,6
$NiSO_4+6H_2O$	»	2,042	262,8	128,7
$NiSO_4+6H_2O$	Tetragonale	2,074	262,8	126,7

Digitized by Google

	SISTEMA CRISTALLINO	PESO SPECIFICO	PESO MOLECOLARE	VOLUME MOLECOLARE
$NiSeO_4+6H_2O$	Tetragonale	2,314	310,2	134,1
$ZnSeO_4+6H_2O$	»	2,325	316,6	136,2
$FeSeO_4+7H_2O$	Monoclinoedrico	2,073	325,4	157,0
$CoSeO_4+7H_2O$	»	2,135	328,2	153,7
$BeSO_4+4H_2O$	Tetragonale	1,725	177,4	102,8
$BeSeO_4+4H_2O$	Rombico	2,029	224,4	110,6
$MnSeO_4+4H_2O$	Monoclinoedrico	2,261	223	98,6
$Na_2SeO_4+10H_2O$	Monoclinoedrico	1,584	369,4	232,4
$Ag_2SeO_4+4NH_3$	»	2,854	427,4	149,8
$Ag_2CrO_4+4NH_3$	»	2,717	400,2	147,3
$MnSeO_4.K_2SeO_4+2H_2O$	Triclinoedrico	3,070	456,0	148,5
$ZnSeO_4.K_2SeO_4+2H_2O$	»	3,210	466,2	145,1
$CdSeO_4.Am_2SeO_4+2H_2O$	»	2,897	470,8	162,5
$CdSeO_4K_2SeO_4+2H_2O$	»	3,376	513,0	152,0
$MgSeO_4.Am_2SeO_4+6H_2O$	Monoclinoedrico	2,035	454,8	223,5
$MnSeO_4.Am_2SeO_4+6H_2O$	»	2,093	485,8	232,1
$FeSeO_4.Am_2SeO_4+6H_2O$	»	2,160	486,8	225,4
$NiSeO_4.Am_2SeO_4+6H_2O$	»	2,228	489,6	219,7
$CoSeO_4.Am_2SeO_4+6H_2O$	»	2,212	489,6	221,3
$CuSeO_4.Am_2SeO_4+6H_2O$	»	2,221	494,2	222,5
$ZnSeO_4.Am_2SeO_4+6H_2O$	»	2,200	496,0	225,5
$CdSeO_4Am_2SeO_4+6H_2O$	»	2,307	542,8	235,3
$MgSeO_4.K_2SeO_4+6H_2O$	»	2,336	497,0	212,3
$NiSeO_4.K_2SeO_4+6H_2O$	»	2,539	531,8	209,5
$CoSeO_4.K_2SeO_4+6H_2O$	»	2,514	531,8	211,5
$CuSeO_4.K_2SeO_4+6H_2O$	»	2,527	536,4	212,3
$ZnSeO_4.K_2SeO_4+6H_2O$	»	2,538	538,2	212,0
$Fe_23SO_4.K_2SO_4+24H_2O$	Regolare	1,831	1006,2	549,6
$Fe_23SO_4.Am_2SO_4+24H_2O$	»	1,719	964	560,8
$K_2S_2O_6$	Esagonale	2,277	238,2	104,6
$Am_2S_2O_6$	?	1,704	196	115,0

Digitized by Google

	SISTEMA CRISTALLINO	PESO SPECIFICO	PESO MOLECOLARE	VOLUME MOLECOLARE
$Na_2S_2O_6+2H_2O$	Rombico	2,189	242	110,6
$Li_2S_2O_6+2H_2O$	»	2,158	210	97,3
$Ag_2S_2O_6+2H_2O$	»	3,605	412	114,3
$CaS_2O_6+4H_2O$	Esagonale	2,180	272	124,7
$SrS_2O_6+4H_2O$	»	2,373	319,6	134,7
$PbS_2O_6+4H_2O$	»	3,245	439	135,3
$BaS_2O_6+4H_2O$	Monoclinoedrico	3,142	369	117,7
$MgS_2O_6+6H_2O$	Triclinoedrico	1,666	292	175,3
$MnS_2O_6+6H_2O$	»	1,757	323	179,7
$NiS_2O_6+6H_2O$	»	1,908	327	171,4
$ZnS_2O_6+6H_2O$	»	1,915	333	173,9
$CdS_2O_6+6H_2O$	»	2,272	380	167,2
$FeS_2O_6+7H_2O$	»	1,875	342	182,4
$CoS_2O_6+8H_2O$	»	1,815	363	200
$KBrO_3$	Esagonale	3,218	167,5	52,1
$AgClO_3$	Tetragonale	4,439	191,5	43,1
$PbCl_2O_6+H_2O$	Monoclinoedrico	3,989	392	98,3
$CaBr_2O_6+H_2O$	»	3,329	314	94,3
$SrBr_2O_6+H_2O$	»	3,773	361,6	95,8
$BaBr_2O_6+H_2O$	»	3,820	411	107,6
$PbBr_2O_6+H_2O$	»	4,950	481	97,2
$CdBr_2O_6+2H_2O$	Rombico	3,758	404	107,5
$Hg_2Cl_2O_7+H_2O$	Rombico	5,151	601	116,7
$Ag_2Br_2O_7+H_2O$	»	5,815	690	118,7
$MgBr_2O_6+6H_2O$	Regolare	2,289	388	169,5
$NiBr_2O_6+6H_2O$	»	2,575	423	164,3
$CuBr_2O_6+6H_2O$	»	2,583	427,4	165,5
$ZnBr_2O_6+6H_2O$	»	2,566	429	167,2
KH_2AsO_4	Tetragonale	2,862	180,1	62,9
AmH_2AsO_4	»	2,308	159	68,9
$2(SbOAmC_4H_4O_6)+H_2O$ . .	Rombico	2,324	626	269,3

Digitized by Google

E. Heubel — *Ricerche esperimentali relativi ai caratteri chimici e all'azione tossica del fumo del tabacco,* p. 282-284.

Senza estenderci sopra i particolari di questa memoria daremo solo le conclusioni con cui l'autore la termina:

1° Il fumo del tabacco contiene incontestabilmente della nicotina la di cui presenza viene dimostrata, tanto dall'analisi chimica, quanto da quella fisiologica.

2° La nicotina apparisce sempre allorquando avviene la combustione lenta (atto del fumare) delle specie di tabacco ricche di nicotina; l'alcaloide, si trova in proporzione notevole nel fumo.

3° La nicotina si trova nel fumo del tabacco sopratutto allo stato di sale di nicotina.

4° Il fatto, cha la nicotina malgrando la sua grande volatilità e poca stabilità, non è completamente decomposta, nell'atto del fumare, sembra spiegarsi per la circostanza, che, sia nelle foglie del tabacco, sia nel fumo del tabacco stesso, la nicotina non è allo stato di alcaloide puro, ma in quello di un sale di nicotina più stabile.

5° I fenomeni che produce il fumo del tabacco, nell'organismo dell'uomo e degli animali, sono principalmente dovuti alla nicotina contenuta dal fumo del tabacco.

G. Tasca Lanza.

Comptes Rendus de l'Academie des Sciences

1873, t. LXXVI, dal N° 1 al N° 4.

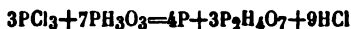
G. van der Mensbrugghe — *Risposta ad una comunicazione precedente di M. Gernez intitolata: Nota relativa alla pretesa azione degli strati sottili liquidi sulle soluzioni soprasature,* p. 45-46.

Di tutte le memorie sopra questa partita ne faremo, fra breve, una rivista a parte.

Arm. Gautier — *Sopra alcune combinazioni ove il fosforo pare esista in uno stato allotropico analogo al fosforo rosso,* p. 49-52.

È noto, ci dice l'A., che la composizione ed anche la esistenza di parecchi composti del fosforo con l'idrogeno o l'ossigeno è stata molto discussa, e che la scoperta del fosforo rosso anzichè togliere, ha accresciute le incertezze, parendo ad alcuni doversi tali sostanze considerare come fosforo amorfo ed impuro, piuttosto che veri composti. L'A. ci annunzia ora una serie di composti fosforati, e qualcuno è dei sopra detti, contenenti idrogeno ed ossigeno, molto stabili e definiti, ed ove pare che più atomi di fosforo, a similitudine di quelli del carbone, saturandosi fra loro, funzionino come un atomo solo. Come primo termine descrive il P_4HO, risultante dall'azione del PCl_3 sull'acido fosforoso.

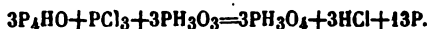
Scaldando a 170° in tubi chiusi, una parte di acido fosforoso cristallizzabile con 5 o 6 di PCl_3, avviene la seguente reazione:

$$3PCl_3+7PH_3O_3=4P+3P_2H_4O_7+9HCl$$

ed il fosforo che si deposita è amorfo; ma se si scalda solo a 79°, si formano ancora gli acidi pirofosforico e cloridrico, e si deposita una sostanza giallo-vivo, la quale analizzata, mostra esser dovuta alla equazione:

$$11PCl_3+27PH_3O_3=4P_4HO+11P_2H_4O_7+33HCl$$

Digitized by Google

Se si oltrepassasse la temperatura di 80° il prodotto verrebbe di un colore molto più carico; a 100° non più puro, perchè:

$$3P_4HO+PCl_3+3PH_3O_3=3PH_3O_4+3HCl+13P.$$

Il composto P_4HO, che può aversi puro distillando prima l'eccesso di percloruro, rapprendendo la massa che resta, dopo averla raffreddata a — 10°, con acqua fredda a goccia a goccia, lavando su filtro e seccando nel vuoto e poi a 140° in una corrente di CO_2, ha un bel colore giallo, è amorfo, inalterabile all'aria, se completamente secco, insolubile in quasi tutti i solventi. Scaldato in una corrente di acido cabonico secco, solamente verso 265° comincia a scomporsi con sviluppo di idrogeno fosforato; a 350° o 360° distilla molto fosforo e si forma un composto ossigenato, che attacca e fora il vetro.

Scaldato in tubo da saggio verso 260° s'infiamma e brucia lentamente, dopo avere prodotto una leggera esplosione; mischiato e soffregato con ossido di rame brucia senza esplosione, esplode invece col clorato potassico.

Gli acidi a freddo non l'attaccano, meno l'acido azotico ordinario, il quale l'ossida così violentamente, che la reazione è accompagnata da luce vivissima. Con l'acido solforico concentrato sviluppa anidride solforosa solo a circa 200°.

A 170° l'acqua lo scompone, generando PH_3, PH_3O_2, PH_3O_3.

É attaccato dagli alcali diluiti: una soluzione di soda, contenente appena 1/50 di di base, lo scompone con produzione di PH_3. Si somma con l'ammoniaca avidissimamente: il calore o l'acido cloridrico rigenerano il composto P_4OH.

L'A. aggiunge che probabilmente il corpo P_4O descritto da Le Verrier nel 1837 negli *Annales de Chimie et de Physique*, 2ª serie, t. LXV, p. 257, che si ottiene lasciando per qualche tempo all'aria il fosforo immerso nel tricloruro di fosforo, non proviene dall'ossidazione lenta del fosforo, ma bensì dall'azione del PCl_3 sull'acido fosforoso prodotto dalla scomposizione, per l'umidità dell'aria, del citato cloruro.

Fa notare in ultimo l'A.: 1° Che il composto P_4OH non può essere mischiato a fosforo rosso, perchè la soluzione di soda, anche diluitissima, lo scioglie completamente, e, inoltre, i risultati dell' analisi sono stati sempre costanti. 2° Che la presenza dell'idrogeno non può mettersi in dubbio, dappoichè, a parte dei dati analitici, fuso, ben secco, con 5 o 6 volte il suo peso di carbonato sodico, precedentemente portato al rosso, si scompone secondo l'equazione:

$$3P_4HO+3CO_3Na_2=2PO_4Na_3+PH_3+CO_2+2CO+9P.$$

L'A. promette riprendere l'argomento.

A. Houzeau — *Sul dosamento dell'ammoniaca contenuta nel gas illuminante*, p. 52-54.

L'A. suggerisce l'impiego di un volume noto di una soluzione titolata di acido solforico, e leggerissimamente colorata colla tintura di tornasole. Naturalmente deve potersi misurare il gas recessario per neutralizzare l'acido.

A. Estor e C. Saint-Pierre — *Nuove esperienze sulle combustioni respiratorie; ossidazione dello zucchero nel sistema arteriale*, p. 54-55.

Gli autori ci dicono, che injettando una soluzione di glucoso nella vena femorale di una cane, e cavandogli immediatamente sangue dall'arteria femorale del lato opposto, in questo sangue non si trova più il glucoso, ed è molto meno l'ossigeno, qualche volta anche zero.

A. Troost e P. Hauteuille — *Ricerche sulle trasformazioni allotropiche del fosforo*, p. 76-80.

Gli autori ci ricordano quanto fu già da loro pubblicato sulla trasformazione dell'acido cianico liquido e gassoso in acido cianurico e ciamelide, e sulla differenza

Digitized by Google

profonda esistente fra la tensione massima di un vapore, e, alla stessa temperatura, la sua tensione di trasformazione; ed aggiungono che questa distinzione fa comprendere il fenomeno complesso che può presentare una sostanza capace, ad una stessa temperatura di trasformarsi o volatilizzarsi. Studiano sulla produzione del fosforo rosso, dicendoci che: La trasformazione del fosforo bianco liquido in fosforo rosso rammenta la trasformazione dell' acido cianico liquido in ciamelide, mentre che la produzione del fosforo rosso a spese dei vapori di fosforo, segue le leggi della trasformazione del gas cianico in acido cianurico.

F. Bajault e Roche — *Nuovo metodo di fabbricazione dell'acciajo*, p. 80-81.

Il processo è fondato sulla decarburazione parziale ed intermolecolare della ghisa sotto l'influeza dell'ossido di ferro allo stato di minerale ricco.

Il miscuglio di ghisa e minerale in polvere si fa colare in forme adattate; le quali, dopo solidificazione della massa, si portano al rosso vino in appositi forni. La fusione si fa dopo. Così operando si riduce quasi a zero l' azione del minerale sulle pareti degli apparecchi di fusione.

D. Gernez — *Nota relativa alla pretesa azione dei liquidi a debole tensione superficiale sui gas disciolti nei liquidi a forte tensione superficiale*, p. 89-92.

Melsens — *Sull'acido solforoso e l'acido clorosolforico. Combinazione del cloro e dell'idrogeno nell'oscurità completa*, p. 92-94.

1. Facendo arrivare dell'anidride solforosa (l'esperienza può farsi in una stanza illuminata solamente da una lucerna monocromatica) e del cloro secco nell'acido acetico glaciale, si produce dell'acido cloracetico ed acido clorosolforico, che può separarsi per distillazioni frazionate. In condizioni analoghe, l'A. non ha potuto preparare l'acido bromosolforico.

2. L'acido clorosolforico può ancora aversi, senza l'intervento della luce diretta, facendo assorbire successivamente cloro ed acido solforoso secco dal carbone purificato per mezzo di numerosi lavacri e di ripetute calcinazioni, delle quali una al rosso bianco in una corrente di cloro secco e per parecchie ore.

3. Quando si fa assorbire il cloro dal carbone la temperatura s'innalza; ma raffreddando il recipiente e prolungando l'azione del cloro, si arriva a saturare completamente il carbone. Quest'ultimo in generale, qualunque ne sia la natura, assorbe un peso uguale al proprio di cloro.

Se sopra questi carboni, clorurati, perfettamente secchi, si fa arrivare idrogeno puro, completamente secco pel passaggio attraverso tubi pieni di anidride fosforica, si produce, a freddo e nella completa oscurità, molto acido cloridrico; contemporaneamente si sviluppa cloro. Operando sopra una cinquantina di grammi di carbone, la temperatura si è abbassata di 20°. Adunque a freddo e senza luce, il cloro si combina all'idrogeno, anche in condizioni nelle quali si ha abbassamento di temperatura.

4. Facendo arrivare dell'acqua sul carbone impregnato di cloro, si forma acido cloridrico e carbonico; la temperatura si eleva; una parte del cloro si svolge. L'A. non à osservato produzione di acidi ossigenati del cloro, nè di acidi organici.

5. Nella preparazione dell'anidride solforosa col solfo e l'acido solforico o si opera in vasi di ferro, ovvero negli apparecchi di vetro si introducono dei frammenti di pietra pomice. Così operando la preparazione riesce molto facile.

L'autore ha determinato la tensione del vapore dell'anidride solforosa a 100° impiegando tubi e manometri metallici, ed ha trovato sensibilmente il numero datoi dalla formola di V. Regnault.

Berthelot — *Sulla statica delle soluzioni saline*, p. 94-98.

Prunier — *Sui carburi polipropilenici*, p. 98-99.

Quando si fa agire l'idrogeno nascente, generato dall'azione dello zinco sull'acido acetico, sul bromuro di propilene, si svolge molto calore ed il propilene che si ricava è relativamente pochissimo. Il residuo fornisce un liquido vischioso, poco meno denso dell'acqua, avidissimo per il bromo, e che distillato dà una serie di

Digitized by Google

corpi, che distillano con una differenza di 60 a 70° l'uno dall'altro. L'A. ne ha esaminato qualcuno. Così la prima porzione, passante, a 70-80° pare un dipropilene; un'altra fra 330-340°, annalizzata, mostra appartenere alla serie $C_{2n}H_{2n}$, ed è probabilmente exatilene. Non distillabile resta ancora più della metà del liquido, contenente polimeri superiori al $(C_6H_6)_6$.

L'A. ha creduto importante far conoscere la formazione di questi polimeri in un mezzo riduttore, a bassa temperatura ed in presenza di un acido debole, qual'è l'acetico.

Picot — *Sulle proprietà antifermentescibili del silicato di soda,* p. 99-103.

Traduciamo le conclusioni:

Comunque si somministri il silicato, è sempre una sostanza energica. Ammazza, alla dose di un grammo, i conigli. La principale manifestazione che determina è la tendenza alla asfissia, riconoscibile dalla distruzione dei globuli rossi. Produce la febbre, e, quando è dato per via digestiva, la diarrea.

Non impedisce la morte degli animali ai quali fu injettato glucoso e lievito di birra.

Quanto l'azione sulla setticèmia esperimentale, il silicato non ha verun effetto, sia che si saturi l'animale di silicato prima dell'injezione putrida, sia che si faccia assorbire per una via qualunque al momento dell'injezione, sia ancora che lo si amministri a parecchie riprese ad un animale injettato; la morte avviene egualmente, i fenomeni simtomatici sono gli stessi, e l'autopsia rivela le stesse lezioni.

I. Chautard — *Esame spettroscopico della clorofilla nei residui della digestione,* p. 103-105.

L'autore ci ricorda che lo spettro della clorofilla mostra delle strie nere caratteristiche, capaci di accusare la presenza di anche $1/10000$ di sostanza; ed aggiunge che ha trovato la clorafilla nella soluzione alcoolica degli escrementi di parecchi animali specialmente in quelle degli erbinari.

A. Millardet — *Osservazioni relative ad una comunicazione recente di Chautard, sulle strie di assorbimento della clorofilla,* p. 105 107.

L'A. fa la critica della memoria di Chantardt (Comptes rendus, t. LXXV, p. 1836), dicendo che già esistevano molti lavori sui caratteri spettroscopici della clorofilla e suoi derivati.

Pisani — *Analisi della lanarite di Leadhills* (Scozia); p. 114-116

La densità della lanarite, descritta da Brooke varia secondo il citato mineralogista, da 6,3 a 6,4; mentre Thomsen dà queste cifre: 6,8 a 7. Inoltre l'autore ha osservato che la più parte dei campioni di lanarite non godono della proprietà di fare effervescenza trattati coll' acido nitrico. Dubitando che questi campioni non fossero di vera lanarite, l'A. ne ha fatto l'analisi, ed ha avuto risultati identici a quelli di Brooke, eccetto per la quantità di acido carbonico (perdita al fuoco) che quest' ultimo dice essere del 7,3 p. %, mentre l'A. ha trovato solamente 0,83 p. %; e ne conclude che Brooke ha dovuto lavorare sopra un miscuglio, a meno che non si voglia ammettere che il minerale chiamato lanarite sia rarissimo, e che non esista nella più parte delle collezioni.

L. Forquignon e A. Leclerc — *Sull' impiego del gas per avere alte temperature,* p. 116-117.

Gli autori descrivono un apparecchino molto semplice, fondato sul principio dei fornelli Schloesing e Perrot, col quale hanno potuto fondere, in un crogiuolino di platino ed usando una lampada a gas da smaltatore, 10 gr. di ferro dolce.

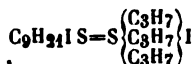
A. Cahours — *Nuovi derivati del propilene,* p. 133-139.

Si conoscono i composti del metile e dell'etile coi metalloidi ed i metalli; l'autore ha voluto studiare quelli analoghi col propile.

Solfuro di propile. Si ottiene dall'azione in tubi chiusi del cloruro o joduro di propile sulla soluzione alcoolica di solfuro potassico, sotto forma di un olio giallastro,

Digitized by Google

di odore fetido, bollente a 130-135° e della densità di 0,814 alla temperatura di 17°. Trattato in vasi chiusi col joduro di propile addizionato di un poco d'acqua, dà:

$$C_9H_{21}I\,S = S\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}I$$

il quale trattato con l'ossido di argento, l'acido cloridrico ed il cloruro di platino, genera un cloroplatinato color arancio, cristallizzabile, e della costituzione:

$$S(C_3H_7)_3Cl.\ PtCl_2$$

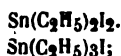
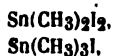
Si possono avere composti analoghi col joduro di propile ed i solfuri di metile od etile, ed inversamente coi joduri di metile o d'etile ed il solfuro di propile.

Mercurio propile. Si prepara come quelli di metile e d'etile facendo agire l' amalgama di sodio sul miscuglio di joduro di propile d'etere acetico. Il prodotto grezzo si tratta con soluzione diluita di potassa, si distilla a bagno maria, poi a fuoco nudo.

Il mercurio propile bolle a 189-191°; la sua densità a 16° è 2,124; è quasi insolubile nell'acqua, poco nell'alcool, ed è solubilissimo nell' etere. Si combina avidissimamente col jodio e il bromo. Lo zincò alla temperatura di 100 a 120° lo scompone sostituendo il mercurio. Si ottiene anche lo zinco propile dell'azione della lega di zinco e sodio sul cloruro di propile.

Scaldato a 120° con alluminio in tubi chiusi avviene una reazione simile alla precedente; l'alluminio propile che va a formarsi à le stesse proprietà dell'alluminio etile.

Stanpropili. Allorquando si fa agire lo stagno in foglie sottili sul joduro di etile o metile, alla temperatura di 120-130°, si formano:

$$Sn(CH_3)_2I_2, \qquad Sn(C_2H_5)_2I_2.$$
$$Sn(CH_3)_3I, \qquad Sn(C_2H_5)_3I;$$

e si sa che i composti meno jodurati, che sono liquidi mentre gli altri cristallizzano, possono più facilmente aversi sostituendo allo stagno puro la sua lega contenente dal 5 all'8 p. 0/0 di sodio.

Nelle stesse condizioni il joduro di propile dà sempre:

$$Sn(C_3H_7)_3I,$$

il quale purificato bolle a 269-270°; ha là densità di 1,692 a 16°; distillato con soluzione concentrata di potassa, genera l'ossido di tristanpropile idrato, che la barite caustica disidrata e che con l'acqua si riproduce.

Gli acidi solforico, acetico, formico, butirico, ecc. si combinano tutti con l'ossido precedente.—Scaldando un miscuglio di tristanpropile jodurato e di cianuro di argento, si sublima il cianuro corrispondente.

Nitropropane. Il joduro di propile, alla temperatura ordinaria, reagisce sul nitrito di argento. Il composto

$$C_3H_7AzO_2$$

che si forma è un liquido bollente a 125-128°, incoloro, mobilissimo, insolubile nell'acqua, e quasi della densità di essa. L' idrogeno nascente lo trasforma in propilamina; una soluzione alcoolica di soda in $C_3H_6NaNO_2$, che scolora la soluzione di jodio nel joduro potassico, formando probabilmente:

$$C_3H_6I(AzO_2).$$

Digitized by Google

F. M. Raoult — *Sulla sostituzione apparente e scambievole dei metalli nelle loro soluzioni saline;* p. 156-157.

Una coppia oro-cadmio immersa in una soluzione concentrata e bollente di solfato di cadmio, decompone questo sale, e, in meno di un minuto, precipita sull'oro una pellicola di cadmio metallico. L'esperienza va col cloruro di cadmio, non col nitrato. Le soluzioni possono anche essere perfettamente neutre.

Una coppia oro-zinco decompone le soluzioni concentrate e bollenti di solfato e di cloruro di zinco: l'oro viene immediatamente imbiancato. Il nitrato non produce effetti analoghi.

La coppia di oro-stagno decompone il protocloruro di stagno.

In tutte le sopra citate esperienze all'oro può sostituirsi il rame.

Le coppie oro-ferro, oro-nickel, oro-antimonio, oro-piombo, oro-rame, oro-argento non producono effetti analoghi.

Ch. Violette — *Azione delle lamine sottili liquide sulle soluzioni soprasature; risposta alle comunicazioni precedenti di Tomlinson e G. van der Mensbrugghe;* p. 171-173.

Arm. Gautier — *Sopra alcune combinazioni, nelle quali il fosforo pare esista in uno stato analogo al fosforo rosso;* p. 173-176.

L'A. ci dice che la polvere gialla che si ottiene scomponendo con molta acqua il bijoduro di fosforo può rappresentarsi, secondo i risultati delle analisi fattene, colla formola P_5H_3O. Questo composto ha caratteri quasi identici all'altro, già descritto, P_4HO.

Boussingault — *Sostanze alimentari conservate per l'azione del freddo;* p. 189.

L'A. cita alcuni esempi che tendono a dimostrare che le sostanze già sottoposte all'impressione di un freddo molto forte, possono conservarsi in buonissimo stato durante qualche anno.

Hirn — *Sulla variabilità apparente della legge di Dulong e Petit;* p. 191-194.

Daremo in seguito la traduzione della presente memoria.

Is. Pierre — *Sulla determinazione del punto di ebollizione dell'acido solforoso;* p. 214-215.

L'A. ci dice che contentandoci di una approssimazione limitata fra 0°,15 e 0°,20 puossi facilmente determinare il punto di ebollizione dell'anidride solforosa liquida, ed analogamente di molte altre sostanze, seguendo il metodo indicatoci negli Annales de Chimie et de Physique, 3° serie, t. XXI, e che consiste nel mettere, in un tubo da saggio di due a tre centimetri di diametro, munito di termometro, l'anidride condensata, ed esporla alla temperatura dell'ambiente.

L'anidride solforosa bolle approssimativamente a—8°.

L. Troost e P. Hautefeuille — *Ricerche sulle trasformazioni allotropiche del fosforo;* p. 219-222.

L. D'Henry — *Sull'impiego della luce monocromatica prodotta dai sali sodici, onde apprezzare i mutamenti di colore della tintura di tornasole, nelle determinazioni alcalimetriche;* p. 222-224.

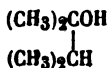
La soluzione di tornesole, acida od alcalina, la sera, alla luce delle comuni sorgenti luminose, sembra sempre rossa, da ciò l'inutilità del suo impiego; alla luce però prodotta da un filo di platino, umettato con una pasta di sal marino ed acqua, ed attraversante la fiamma ossidante di una lampada Bunsen, la soluzione di tornesole rossa sembra incolora come l'acqua, e quella bleu nera ed opaca. Questa differenza così netta, mostra chiaramente quale grandissimo utile può ricavarnese. L'A cita qualche esempio.

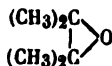
C. Alph. Valson — *Proprietà modulari dei poteri refrangenti nelle soluzioni saline,* p. 224-226.

C. Friedel e R. D. Silva — *Sopra un nuovo alcool terziario e sopra un metodo di preparazione di una serie di alcooli terziari,* p. 226-230.

Digitized by Google

L'alcool terziario di cui parlano gli autori è il seguente:

$$
\begin{array}{l}
(CH_3)_2COH \\
\quad\;\; | \\
(CH_3)_2CH
\end{array}
$$

che hanno ottenuto per l'azione dell' idrogeno nascente sulla pinacolina o anidride del pinacone:

$$
\begin{array}{l}
(CH_3)_2C \\
\quad\;\; | \quad > O \\
(CH_3)_2C
\end{array}
$$

Il metodo di preparazione è molto semplice: mettono la pinacolina, purificata, in un fiaschetto contenente già uno strato sottile d' acqua, e scompongono questa col sodio.

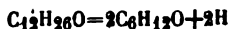
Il nuovo alcool, isomero all'exilico, bolle a 120°,5; è poco solubile nell' acqua, di odore canforato pronunziatissimo, e dalla densità di 0,8347 a 0° e 0,8122 a 25°. Cristallizza raffreddato con neve o col miscuglio di sale e neve, e si fonde solamente a + 4°.

Trattato con jodio e fosforo ovvero con acido jodidrico, dà il joduro $C_6H_{13}I$, il quale bollito con acqua si scompone in parte in acido jodidrico ed exilene bollente a 70°. Questo ultimo, a freddo, si combina col HI, rigenerando a quanto pare il joduro primitivo. Il joduro reagisce a freddo sull' acetato di argento in sospensione nell'etere e dà un acetato bollente a 140-143°: si forma nell'istesso tempo molto exilene, capace di combinarsi col bromo e generare il bromuro: $C_6H_{12}Br_2$.

Scaldato a 100° in vasi chiusi con acido cloridrico gassoso dà $C_6H_{13}Cl$.

Un'altra proprietà molto interessante è la seguente : ossidato con acido solforico e bicromato potassico riproduce la pinacolina.

Per l'azione dell'idrogeno sulla pinocolina, unitamente all'alcool terziario citato, si forma pure il corpo solido:

$$C_{12}H_{26}O = 2C_6H_{12}O + 2H$$

solubile nell'etere, dal quale può farsi cristallizzare, e fusibile a 69°.

Gli autori finiscono come segue:

Noi ci occupiamo ad applicare l'istesso metodo, che possiede evidentemente un carattere generale, ad altri pinaconi e spezialmente al benzopinacone, la di cui disidratazione e l'idrogenazione devono fornire un alcool terziario contenente parecchie volte il gruppo fenile, cioe a dire appartenente ad una serie non ancra conosciuta.

H. Ioulle — *Sul saggio commerciale dei nitrati*, p. 230-232.

U. Gayon — *Sull'alterazione spontane delle uova*, p. 232-233.

N. Gréhant — *Determinazione quantitativa dell'ossido di carbonio combinato con l'emoglobina; maniera di eliminazione dell'ossido di carbonio*, p. 233-237.

F. Pisani — *Analisi di una jeffersonite di Franklin*, p. 237-239.

F. Pisani — *Analisi dell'arite della montagna di Ar* (Bassi Pirenei), p. 239-240.

A. Oglialoro.

Digitized by Google

Bulletin de la Société chimique de Paris

t. XIX dal n°. 1 al n°. 3.

Yvon — *Sopra un nuovo processo di dosamento dell'urea,* p. 3-6.

L'autore impiega il processo di Leconte, rendendone più facile l'esecuzione; egli si serve dell'*urometro,* che consiste in un tubo di vetro lungo 40 centimetri, munito, verso la sua parte superiore, di un robinetto anche di vetro, e graduato in centimetri cubici e decimi di centimetri cubici; questo tubo è immerso in una lunga provetta contenente del mercurio. Poscia misura, nella parte superiore del tubo, cinque centimetri cubici di una soluzione di urea, contenente 1 centigrammo di questa sostanza per 5 centimetri cubici di acqua; fa penetrare questo liquido, aprendo il robinetto, nel tubo a reazione, nel quale fa pure penetrare 5 a 6 cent. cubici d'ipobromito sodico, e misura per mezzo della graduazione, il gas che si forma. Conosciuta così la quantità di urea che corrisponde ad ogni centimetro cubico di gas, è facile valutare l'urea contenunta in un liquido qualunque.

L'ipobromito scompone pure la creatina e gli urati; di maniera che operando sopra urina bruta, si dosano insieme tutte queste sostanze: in una ricerca esatta bisogna sbarazzarsi della creatina e degli urati, precipitando la prima con cloruro di zinco in soluzione alcoolica, ed i secondi con sottoaceto di piombo, ed eliminando poi l'eccesso di quest'ultimo per mezzo del fosfato di sodio.

I. Henrivaux — *Sulla devetrificazione del vetro,* p. 6-8.

Wieser ha pubblicato (Vedi Gazz. chim. t. II, p. 490) un'analisi del vetro cristallizzato, ed un'altra analisi dello stesso vetro prima di subire questa trasformazione, ed ha trovato che il vetro amorfo contiene più silice e più calce del vetro cristallizzato.

L'autore fa osservare che questi risultati sono in disaccordo con le idee attuali sulla devetrificazione, poichè si sa che il vetro devetrificato contiene più silice e più calce del vetro amorfo, e che anzi sono queste sostanze le quali producono la devetrificazione.

P. Schutzenbgerger — *Sull'etere bromurato, nuova combinazione d'etere e di bromo,* p. 8-14.

Aggiungendo ad una soluzione di bromo, nel tetracloruro di carbonio, una soluzione d'etere secco nello stesso liquido, il miscuglio, dapprima rosso e trasparente, si scalda leggermente e lascia depositare un olio denso, di un colorito, rosso che è un composto di etere con bromo e contenente dal 10 al 12 p. % di cloruro di carbonio. Tenendo conto di questa impurezza, l'autore ha trovato all'analisi, numeri che conducono alla formola $C_4H_{10}O.Br_3$.

Si arriva a risultati più netti operando senza il cloruro di carbonio: si aggiungono 2 parti di bromo ad 1 parte d'etere raffreddato con acqua fredda; dopo un certo tempo si separano delle gocce oleose che si depositano al fondo del vase, formando un liquido rosso che separato dall'etere soprastante, e raffreddato con neve e sale, si rapprende in una massa rossa cristallina. Questa sostanza, separata dal piccolo eccesso d'etere che contiene lasciandola gocciolare a bassa temperatura, e spremendola rapidamente tra carte, dà all'analisi risultati che conducono esattamente alla formala $(C_4H_{10}OBr_3)_2$.

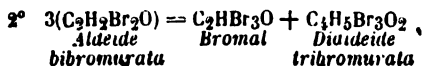
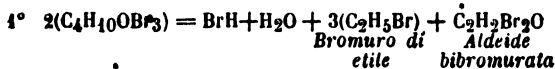
L'etere bromurato così preparato è un corpo rosso chiaro, cristallizzato, fusibile a 22° circa, deliquescente all'aria umida. Esso non emette vapori di bromo alla temperatura ordinaria; l'acqua lo scompone in bromo ed etere; la potassa in etere, bromuro e bromato di potassio. Scaldato verso 80° si scompone sviluppando acido bro-

Digitized by Google

midrico e bromuro di etile; e scaldato in vasi chiusi a 90-100° si divide in due strati dei quali il superiore è formato di una soluzione acquosa di acido bromidrico, l'inferiore dà alla distillazione bromuro di etile ed il residuo contiene bromal, dialdeide tribromurata, bollente verso 175°, e forse anche un poco di aldeide bibromurata.

L'equazione seguente rende conto di questa scomposizione:

1° $2(C_4H_{10}OBr_3) = BrH + H_2O + 3(C_2H_5Br) + C_2H_2Br_2O$
Bromuro di etile — Aldeide bibromurata

2° $3(C_2H_2Br_2O) = C_2HBr_3O + C_4H_5Br_3O_2$
Aldeide bibromurata — Bromal — Dialdeide tribromurata

Camille Vincent — *Nota sopra un nuovo modo di produzione della metilamina*, p. 14-15.

L'autore ha trovato una gran quantità di metilamina nell'alcool metilico proveniente dalla preparazione dell'acido pirolegnoso. Aggiungendo acido solforico a questo alcool metilico, ha potuto constatare i caratteri del solfato di metilammina che si separa dal liquido allo stato cristallino; dippiù questo solfato riscaldato con della calce, sviluppa metilammina, della quale ha pure verificato le proprieta principali.

E. Bertrand — *Nota sopra un nuovo giacimento di leadillite*, p. 17-20.

L'autore ha esaminato un campione di leadillite di Sardegna, e l'ha trovato identico per le sue proprietà ottiche e per la composizione chimica alla leadillite di Leadhills in Scozia.

E. Sonstadt — *Sul potere ossidante del jodato di potassio*, p. 22.

Aggiungendo un acido alla soluzione di jodato potassico con un eccesso d'iposolfito di sodio, quest'ultimo si trasforma in tetrationato per la seguente equazione:

$$6Na_2S_2O_3 + KIO_3 + 6HCl = 3Na_2S_4O_6 + KI + 6NaCl + 3H_2O.$$

Se il jodato è un poco in eccesso, il rendersi libero dall'acido jodico, e conseguentemente del jodio indicherà la fine della reazione.

J. W. Mallet — *Sull'effetto del vuoto ad un'alta temperatura sui ferri meteorici*, p. 23.

Il ferro meteorico di Augusta County. (Virginia) si lascia facilmente forgiare; però se si scalda al rosso nel vuoto, si forgia difficilmente, e se si scalda al rosso bianco nel vuoto non si lascia più forgiare. *Chemical News* t. XXVI, p. 110.

I. H. Gladstone — *Sull'argento nativo filiforme*, p. 23.

L'argento nativo è in fibre sottili, contornate e spesso inclinate sotto un angolo acuto. Si può ottenerlo artificialmente in questo stato riducendo il nitrato d'argento con l'ossido ramoso, il quale si trasforma in ossido e nitrato ramico.

Chemical News t. XXVI, p. 109.

Ch. Horner — *Sulla presenza del didimio in un campione di piromorfite*, p. 23.

Un campione di piromorfite di Cumberland ha dato le linee d'assorbimento del didimio con tanta intensità quanto l'apatite. *Chemical News* t. XXVI, p. 109.

C. Scheibler — *Sugli acidi fosfotungstici*, p. 23-25.

L'autore avea fatto conoscere i veri caratteri dell'acido metatungstico, il quale, come è noto, precipita tutti gli alcaloidi dalle loro soluzioni acide; egli, invece d'impiegare l'acido metatungstico libero, si serviva anche del metatungstato di sodio, trattato all'ebollizione con l'acido fosforico, ammettendo che la soluzione contenesse in questo caso l'acido metatungstico libero. Però si è ora assicurato che si formano allora nuovi acidi, i quali si prestano meglio del metatungstico per la precipitazione degli alcaloidi.

Digitized by Google

Trattando una soluzione bollente di tungstato acido di sodio con acido fosforico, dopo alcuni giorni si depositano dei cristalli d'un sale di sodio la cui formola, che l'autore dà con riserva, è $P_2W_6O_{34}Na_5H_{11}+13H_2O$.

Precipitando la soluzione di questo sale con cloruro baritico, si ottiene un sale baritico, il quale, scomposto con acido solforico, dà l'acido corrispondente, che cristallizza in ottaedri regolari, e la cui composizione è $PW_{11}O_{43}H_{15}+18H_2O$.

Se invece del tungstato sodico acido si prende il tungstato ordinario, si ottiene un acido della formola $PW_{10}O_{38}H_{11}+8H_2O$.

Questi acidi fosfotungstici, sopratutto il secondo, sono importanti, poichè essi precipitano completamente gli alcaloidi dalle soluzioni acide. Così, si ottengono precipitati nelle soluzioni contenenti $1/_{200000}$ di stricbnina ed $1/_{100000}$ di chinina.

L'autore continua lo studio dei fosfotungstati.

Deutsche Chemische Gesellschaft t. V. p. 801.
Chemisches Centralblatt t. III, p. 709 e 712.

C. Scheibler — *Sopra una combinazione di zucchero di uva con cloruro di sodio*, p. 31.

Abbondando a se stessa una soluzione concentrata di zucchero d'uva e di cloruro di sodio, si ottengono cristalli non efflorescenti e non deliquescenti della formola $2C_6H_{12}O_6,NaCl+H_2O$. *Chemisches Centralblatt* t. III, p. 692.

Mallet — *Della presenza, in un pezzo di pino recente, dell'idrocarburo fossile la fichtelite*, p. 35.

Negli interstizii compresi tra i differenti strati d'una trave di *Pinus Australis*, si è trovata una sostanza cristallina solubile nell'alcool bollente e nell'etere, fusibile a 45° della composizione della fichtelite: $nC_{10}H_{16}$. *Chemical News* t. XXVI, p. 159

R. T. Fairthorne — *Estrazione dell'esculina*, p. 35.

Si polverizza la scorza del castagno d'India, si umetta con ammoniaca diluita e si spossa con questo liquido; indi si svapora a consistenza sciropposa e si fa una pasta del prodotto con allumina pura. Si secca la massa e si fa bollire per cinque minuti con alcool a 95 p. 0/0: il liquido filtrato dà l'esculina impura, la quale si purifica lasciandola in contatto per 24 ore con acqua fredda addizionata della metà del suo volume di etere, e lavandola infine sopra un filtro, dopo averla seccata, con benzina. *Chemical News* t. XXVI, p. 4.

Gruneberg — *Proprietà ed applicazioni della kiserite*, p. 37.

L'autore passa dapprima in rassegna le diverse applicazioni della kiserite, e siccome quella che si consuma è sempre meno di quella prodotta negli opificii di Stassfurt, egli vorrebbe farne qualche altra applicazione. Difatti ha preparato un solfato doppio $CaSO_4+MgSO_4+MgO$, da servire per le costruzioni, mescolando due equivalenti di kiserite con un equivalente di calce ed acqua: il prodotto calcinato indurisce e dà una massa simile al marmo, di una durezza compresa tra quella del gesso e quella del marmo, capace di pulitura, e che resiste in qualche modo all'azione dell'umidità. *Dutsche chemische Gesellschaft*, t. V, p. 840, 1872, n. 16.

Carles — *Ripartizione degli alcaloidi nelle scorze di china*, p. 51-54.

Secodo Weddell, Karsten e Wigand la chinina si trova di preferenza nel tessuto cellulare, che s'interpone tra le fibre del libro; Muller e Howard sostengono invece che gli strati cellulosi superficiali contengono la maggior quantità di chinina e di cinconina.

L'autore ha separato i diversi strati e ne ha fatto moltissime analisi: egli ha trovato che la chinina si trova in più gran quantità negli strati esterni, e diminuisce regolarmente dall'esterno all'interno, e che questa regolarità non si osserva per la cinconina.

I. Henrivaux — *Dei vetri colorati per insolazione*, p. 54-55.

Gaffield ha pubblicato una nota (V. Gazz. chim. t. III, p. 81) relativa a certi vetri colorati. L'autore dice che i fatti annunziati da Gaffield erano conosciuti.

Digitized by Google

A. P. N. Franchimont — *Sull'acido eptilico normale*, p. 56-65.

L'autore preparò l'acido eptilico, scaldando a bagno maria ed in tubi chiusi, il joduro di essile puro con cianuro potassico e un poco d'alcool; distillando, facendo bollire il distillato con un eccesso di potassa e scomponendo il sale potassico con acido solforico. La più gran parte dell'acido eptilico si ottiene così allo stato d'un olio che va a galleggiare sul liquido dal quale si separa, e si secca coll'acido fosforico anidro.

L'acido eptilico è un liquido oleoso, d'un odore grasso molto debole; bolle a 223-224° sotto la pressione di mm.762,7, e la sua densità è di 0,9212 a 24°. Quest'acido è poco solubile nell'acqua; si mescola in tutte le proporzioni con l'alcool e l'etere. Si solidifica a — 18°, ed a — 8° è tutto fuso.

L'etere etpilico $C_7H_{13}(C_2H_5)O_2$ si ottiene scaldando in un apparecchio a riflusso un miscuglio di volumi eguali d'acido e d'alcool assoluto con mezzo volume d'acido solforico concentrato, poi aggiungendo acqua, e purificando l'etere che si separa per mezzo di distillazioni frazionate. In questo stato è un liquido incoloro, d'un odore aggradevole di frutti, bollente a 187-188° alla pressione di mm.761,13. La sua densità è di 0,874 a 24°, ed esso non si solidifica in un miscuglio di sale e neve.

L'eptilato di bario $(C_7H_{13}O_2)_2Ba$ fu ottenuto trattando l'acido con un eccesso di acqua di barite, e neutralizzando il liquido facendovi passare una corrente di CO_2. Svaporando il liquido, si deposita pel raffreddamento, il sale in lamelle brillanti e sottilissime. Si fonde a circa 240°.

L'eptilato di calcio $(C_7H_{13}O_2)_2Ca+H_2O$, ottenuto precipitando con cloruro di calcio la soluzione ammoniacale dell'acido, costituisce un precipitato bianco, che cristallizza dalla soluzione acquosa calda in prismi sottilissimi appiattiti, riuniti in fasci.

L'eptilato di zinco $(C_7H_{13}O_2)_2Zn+1/_2H_2O$, ottenuto precipitando una soluzione di solfato di zinco con il sale ammonico, è una polvere cristallina bianca, che è scomposta dall'acqua o dall'alcool bollente, con produzione di sali basici.

L'eptilato di cadmio $(C_7H_{13}O_2)_2Cd+1/_2H_2O$ si ottiene come il sale di zinco; è poco solubile nell'acqua anche bollente, e si scioglie facilmente nell'alcool assoluto freddo. Si fonde a 95-96°.

L'eptilato di piombo $(C_7H_{13}O_2)_2Pb$ è una polvere bianca, fondentesi a 80°, solubile nell'acqua bollente.

L'eptilato d'argento $C_7H_{13}O_2Ag$ è un precipitato bianco, pochissimo solubile nell'acqua bollente.

L'eptilato di rame $(C_7H_{13}O_2)_2Cu$ è insolubile nell'acqua anche bollente, solubilissimo nell'alcool assoluto.

L'autore crede che il suo acido sia identico con quello ottenuto dall'eptane normale.

Béchamp — *Ricerche sulla teoria fisiologica della fermentazione alcoolica per mezzo del lievito di birra*; p. 80-81.

L'autore ha trovato che nelle fermentazioni alcooliche, l'acido acetico non risulta dall'ossidazione dell'alcool per mezzo dell'ossigeno dell'aria, e che la quantità d'acido che può ottenersi è maggiore di quella del lievito impiegato.

Comptes Rendus t. LXXV, p. 1036.

Jacques — *Conservazione delle materie animali per mezzo del borato di soda e dei borati in generale*, p. 83.

L'autore mette, per un mese la carne, dentro una soluzione di borace al 5 p. %: dopo questo trattamento la carne può conservarsi senza alterarsi. Cita inoltre delle igneizioni fatte con un miscuglio di soluzioni di borace e di sottoborato d'ammoniaca sopra conigli i quali possono essere conservati, con questo metodo, per parecchi mesi, e conchiude dicendo che questa soluzione di borace e di sottoborato d'ammoniaca potrebbe impiegarsi per imbalsamare.

Comptes Rendus t. LXXV, p. 1040

Digitized by Google

P. C. Plugge — *Influenza del fenol sulla putrefazione e le fermentazioni*, p. 83.

La carne addizionata di 1/575 di fenol, resiste alla putrefazione; l'urina con 1/20 di fenol, entra dopo 46 giorni in putrefazione, ma si conserva inalterata con una dose maggiore.

Il fenol, anche in piccola quantità, sospende l'azione fermentescibile del lievito di birra e la fermentazione lattica; arresta pure l'azione della saliva dell'amido e della pepsina sulle sostanze albuminoidi.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. V, p. 823, 1872, n. 15.

C. Unger — *Ricerche sull'oltremare*, p. 85 86.

L'esistenza nell'oltremare d'un solfuro d' alluminio di solfuro di sodio o d' un politionato, è molto dubbia.

L'analisi dell'oltremare artificiale hà dato all'autore, oltre ad un po' di caolino non attaccato e ad una piccola quantità di soda:

Sodio	16,1	p. 0/0
Alluminio	14,4	»
Silicio	20,4	»
Ossigeno (per differenza)	33,0	»

L'ossigeno è combinato in tutto o in parte a del sodio, dell'alluminio e del silicio. Il corpo bleu, che esiste nell' oltremare nella proporzione di 44,3 p. 0/0, contiene, secondo l'autore, $Al_2SiS_2Az_2O_3$. Il corpo che dà più facilmente origine all'oltremare, agendo sul caolino, è l'iposolfito di sodio, mescolato con carbonato sodico nel rapporto di due molecole ad una; il bleu più intenso si ottiene inoltre allorchè la silice e l'allumina sono in equivalenti uguali. Ecco secondo l'autore il miscuglio che dà il migliore risultato:

$$Al_2O_3+SiO_2+4S_2O_3Na_2+2CO_3Na_2.$$

Questo miscuglio dà nascimento a solfuro e solfato di sodio, acido carbonico e ad un ossisolfuro di silicio e d' alluminio $Al_2SiS_2O_3$, che sotto l' influenza dell'ossigeno dà ciò che l'autore chiama oltremarogeno $Al_2SiS_2O_5$. Questo, sotto l'influenza del vapore di zolfo e dell'azoto dell'aria dà l'oltremare $Al_2SiS_2Az_2O_3$.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. V, p. 893, 1872, n. 17.

Iordery — *Ispessimento del petrolio*, p. 86-87.

Si aggiunge al petrolio bruto e, in generale, a tutti gli olii minerali una piccola quantità di polvere di saponaria. Si formà così un'emulsione molto spessa, che non s'infiltra attraverso piccole fessure e che, per l'avvicinamento d'un corpo acceso dà una fiamma debole e facile a spegnersi.

Il prodotto così preparato è stabile, e non si distrugge coi movimenti del trasporto; è inalterabile con l'acqua, sulla quale va a galleggiare.

Per rendere all'olio la sua limpidità primitiva, basta aggiungere all'emulsione qualche goccia d'acido fenico, o un poco d'acido acetico cristallizzabile.

Questo processo permette dunque d'impedire facilmente i pericoli d'incendio che presentano il trasporto e la conservazione dell'olio di petrolio.

Comptes Rendus des seances de la Société d'incouragement n. 19.

E. Jungfleisch — *Trasformazione reciproca degli acidi tartrico inattivo e racemico. Preparazione dell'acido tartrico inattivo*, p. 99-103.

In una nota precedente (Vedi Gazz. chim. t. II, p. 590), l'autore ha indicato le condizioni nelle quali l' acido tartrico destrogiro può trasformarsi in acido racemico, sotto l'influenza del calore.

Continuando ora questo studio, è stato condotto ad ammettere che la trasformazione dell'acido tartrico destrogiro in acido racemico deve esser completa;

Digitized by Google

e se ciò non avviene realmente nella pratica, in una sola operazione, è perchè una parte dell'acido racemico si trasforma in acido inattivo: infatti l'autore ha potuto constare la trasformazione, in quelle condizioni, dell'acido racemico in acido inattivo e viceversa, e questa trasformazione non è completa, ma tende verso uno stato d'equilibrio, variabile principalmente colla temperatura.

Per preparare l'acido tartrico inattivo, l'autore scalda l'acido tartrico destrogiro con acqua come per preparare l'acido racemico, ma a 165° invece di 175°; separa per cristallizzazione la più gran parte dell'acido racemico, diluisce con acqua e divide il liquido in due parti eguali, una delle quali la satura con potassa e poi l'aggiunge all'altra, per avere un sale acido: i sali acidi degli acidi racemico e dell'acido tartrico destrogiro sono poco solubili nell'acqua fredda, e quindi si separano svaporando parzialmente il liquido e facendolo raffreddare, mentre l'altro sale si deposita pel raffreddamento della soluzione molto concentrata. Se la soluzione che si ottiene è colorata, vi si aggiunge qualche goccia di acetato di piombo e si satura con idrogeno solforato: il solfuro di piombo che si precipita, trasporta la materia colorante.

Trasformando questo sale in sale di calcio, che è insolubile, e trattando quest'ultimo con acido solforico, si ha l'acido tartrico inattivo cristallizzato.

Ph. de Clermont — *Nota sopra alcune reazioni dell'acido piruvico*, p. 103-108.

I. Wislicenus per l'azione del bromo sull'acido piruvico ha ottenuto un corpo della formola $C_3H_4Br_2O_3$, che l'amalgama di sodio trasforma in acido lattico, e che perciò può esser considerato come acido dibromolattatico.

L'autore per l'azione del cloro su quest'acido dibromolattico, ha ottenuto un composto cristallizzato, fusibile verso 93°, e che per le proprietà e pei risultati ottenuti all'analisi, crede identico all'acido dibromopiruvico $C_3H_2Br_2O_3$ descritto da Wichelhaus.

II. Scaldando in tubi chiusi un miscuglio di acido piruvico e d'acido cloridrico, alla temperatura di 100°, il prodotto annerisce, si forma molto acido carbonico ed acido pirotartrico $C_5H_8O_4$.

III. Scaldando in tubi chiusi e alla temperatura di 100°, un miscuglio di una soluzione acquosa di bromo con acido solfopiruvico da una parte, e con solfopiruvato di bario dall'altra, l'autore ha ottenuto un acido solfopiruvico bromurato liquido, ed un bromosolfopiruvato di bario cristallizzato. L'autore continua lo studio di questo nuovo acido.

L. Prunier — *Sulla preparazione dei bromuri propilenico e butilenico*, p. 109-111.

Facendo passare i vapori di petrolio (bollente al di sotto di 50°) per un tubo scaldato al rosso scuro, e poi per delle bocce contenenti bromo, si ottiene molto bromuro d'etilene e poco bromuro di butilene, mentre che i petrolii bollenti a 50-80° danno i bromuri di butilene e d'amilene uniti ad una quantità considerevole di bromuri di propilene e d'etilene.

Però dal punto di vista dei composti butilenici e propilenici, bisogna usare i petrolii bollenti a 60-90°; frazionando in seguito il prodotto si arriva a separare i bromuri di etilene, propilene e butilene, che poi si lasciano digerire su calce viva.

Nella storta resta, oltre ad una sostanza carbonosa, un corpo cristallizzato che si può estrarre per trattamento con alcool caldo e poi con etere, e che è il tetrabromuro di crotonilene di Caventou $C_8H_6Br_4$.

L'autore crede avere pure ottenuto oltre a questo tetrabromuro, un corpo della formola $C_{10}H_8Br_4$.

F. Schulze — *Sulla traspirazione delle soluzioni saline*, p. 112.

L'autore ha trovato che la coesione dei liquidi (vischiosità) presenta certe relazioni coi pesi atomici dei corpi che vi sono disciolti. Se attraverso un tubo capillare, si fanno passare, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, soluzioni di

Digitized by Google

potassio sodio e litio o bario, stronzio, calcio e magnesio, il passaggio è tanto più rapido quanto più grande è il peso atomico del metallo.

Dippiù, se si fa cadere un corpo solido, come p. e. una sfera di vetro, in delle soluzioni le cui densità siano un poco più piccole di quelle del corpo in esame, quest'ultimo va al fondo del liquido tanto più rapidamente, quanto più grande è il peso atomico del corpo disciolto. *Chemisches Centralblatt* t. III, p. 705.

Tyndall — *Esperienza sull'acqua soprascaldata,* p. 114.

Si sa che l'ebollizione dell'acqua presenta una grande irregolarità, allorchè essa ha perduto tutta l'aria che teneva in soluzione: allora la temperatura oltrepassa i 100°, e quando l'ebollizione si produce avviene la formazione istantanea d'una gran quantità di vapore. Infatti facendo liquefare un pezzo di ghiaccio sotto uno strato d'olio e facendo poi bollire l'acqua sotto l'olio stesso, l'ebollizione avviene al di sopra di 100°, e così bruscamente da projettare al di fuori tutto il contenuto del tubo.

È questa la causa a cui bisogna attribuire molte esplosioni di caldaje a vapore.

Dingler's polytechnisches Journal t. CCVI, p. 84.

C. N. Pahl — *Sui sali dell'acido pirofosforico,* p. 115-117 (1).

Pirofosfati di Manganese e di sodio. A — $(Mn_6Na_8)O_{20}5P_2O_3+24H_2O$. Polvere cristallizzata pochissimo solubile che si forma lasciando il pirofosfato manganoso in contatto con una soluzione di pirofosfato sodico.

B.—$(MnNa_2)O_4.P_2O_3+4H_2O$. Si forma lasciando cadere una soluzione di solfato manganoso in una soluzione di pirofosfato sodico sino a che il precipitato persiste: dopo 24 ore si deposita dal liquido sotto forma di prismi microscopici poco solubili.

Pirofosfato di manganese e di potassio. $(Mn_2K_8)O_{12}.3P_2O_3+10H_2O$. Si ottiene in cristalli microscopici e poco solubili per lo svaporamento spontaneo della soluzione mista di pirofosfato di manganese e pirofosfato potassico.

Pirofosfato di zinco $Zn_2O_4.P_2O_3+5H_2O$. Cristallizza da una soluzione acquosa satura d'acido solforoso, in prismi microscopici.

Pirofosfato di zinco e di sodio. A.—$(Zn_2Na_{12})O_{16}.4P_2O_3+24H_2O$. Una soluzione di pirofosfato di zinco nel pirofosfato sodico dà, per l'evaporazione alla temperatura ordinaria sino a consistenza sciropposa, lunghi aghi del sale suddetto; ma per l'aggiunzione di acqua alla soluzione concentrata si ottiene il sale:

B.—$(ZnNa_2)O_4P_2O_3+5/_2H_2O$. Lo stesso sale, con $8H_2O$ si deposita per l'evaporazione, alla temperatura di 30 a 40°, d'una soluzione di pirofosfato di zinco nel pirofosfato sodico.

Allorchè invece si deposita alla temperatura di 60 a 70°, contiene $7/_2H_2O$; e ad una temperatura situata tra questi due termini si ha un sale con $3H_2O$.

C.—$(Zn_{10}Na_{16})O_{36}.9P_2O_3+20H_2O$. È stato ottenuto per lo svaporamento a 70-80° d'una soluzione di pirofosfato di zinco nel pirofosfato sodico, preparato a freddo.

D.—$(Zn_8Na_4)O_{20}.5P_2O_3+24H_2O$. Cristallizza pel raffreddamento d'una soluzione di pirofosfato di zinco in una soluzione di pirofosfato sodico, preparato a 60-70°.

Pirofosfati ferrico-sodici. Il pirofosfato ferrico si scioglie in una soluzione di pirofosfato di sodio; la soluzione satura all'ebollizione, dà coll'alcool un precipitato della composizione:

$$(Fe_2)Na_{10}.O_{16}.4P_2O_3+7/_2H_2O$$

Ma allorchè si lascia svaporare la soluzione a un dolce calore sino a formazione di una pellicola, si ottiene, pel raffreddamento, un sale della composizione:

$$(Fe_2)Na_8.O_{20}.5P_2O_3+6H_2O$$

(1) *Tesi del dottorato.*

Digitized by Google

Questo sale scaldato a 125° perde una molecola di acqua e si fonde al rosso. La sua soluzione precipita con diverse soluzioni saline, ma non dà bleu di prussia col ferrocianuro potassico.

Pirofosfato di cadmio e di sodio $(CdNa_2)O_4.P_2O_3+4H_2O$. Se si aggiunge una soluzione di cloruro di cadmio ad una soluzione di pirofosfato sodico sino a che il precipitato sia permanente, la soluzione, rapidamente filtrata, lascia depositare prismi microscopici insolubili nell'acqua della composizione sopra indicata.

Pirofosfato di rame $Cu_2.O_4.P_2O_3+{}^5/_2H_2O$. Precipitato bleu amorfo che si ottiene col solfato di rame ed il pirofosfato sodico. Questo sale, che è facilmente solubile in una soluzione di pirofosfato sodico, si scioglie anche nell'acqua satura d'acido solforoso, da dove si deposita in piccoli prismi contenenti $5H_2O$.

Pirofosfati di rame e di sodio. A—$(Cu_3Na_2)O_8.2P_2O_3+10H_2O$. Si deposita pel raffreddamento di una soluzione bollente di pirofosfato sodico, satura di pirofosfato di rame. Se si lascia svaporare la soluzione a un dolce calore si ottiene un altro sale, più solubile, che ha per formola:

B.—$(CuNa_2)O_4.P_2O_3+{}^2/_3H_2O$. Le acque madri di questo sale, svaporate alla temperatura ordinaria, danno un altro sale che ha per formola:

C.—$(CuNa_6)O_8.2P_2O_3+16H_2O$. Questo sale è molto solubile, e perde la sua acqua di cristallizzazione quando è esposto all'aria.

Il sale doppio A si scioglie facilmente in una soluzione del sale C alla temperatura di 70-80°; la soluzione così ottenuta lascia depositare a 100°, una polvere cristallina bluastra. insolubile nell'acqua, e che è un sale basico della composizione:

$$4(CuOH).O_4.P_2O_3+3H_2O.$$

Pisofosfato di rame e potassio $(CuK_2)O_4.P_2O_3+{}^2/_3H_2O$. Polvere insolubile e bluastra che si ottiene per l'evaporazione spontanea, o a bagno maria, di una soluzione di pirofosfato di rame nel pirofosfato di potassio.

L. Smitt — *Preparazione del nero di platino,* p. 119.

Si scalda il cloroplatinato potassico alla temperatura di 200° o 250° in una corrente d'idrogeno o di gas illuminante. Si lava con acqua e si secca senza scaldare al di sopra di 104°. *Chemical News* t. XXVI, p. 208.

Merrik — *Deposito elettrico di nichel,* p. 119.

Per avere uno strato compatto di nichel bisogna aggiungere ammoniaca al sale di nichel. La potassa rende il deposito di cattivissima qualità.

Chemical News t. XXVI p. 209.

Routledge — *Sulla composizione dell'amalgama d'ammonio,* p. 119-120.

L'autore ha preparato l'amalgama col metodo di Landolt, ed ha constatato che i gas AzH_3 ed H che si sviluppano per la scomposizione dell'amalgama stessa sono nel rapporto atomico; che, dippiù, il composto AzH_4 esiste nel principio e penetra tutta la massa del mercurio sia allo stato di lega sia allo stato di soluzione; e che finalmente, l'amalgama d'ammonio è in via di distruzione quando presenta l'enorme accrescimento di volume che si conosce.

Chemical News t. XXVI, p. 210.

J. Walz — *Azione dell'acido cromico sul jodio,* p. 121.

Per l'azione del jodio sopra una soluzione concentrata di acido cromico, essa annerisce, e per lo svaporamento lascia un residuo rosso bruno, scomponibile col calore con produzione di ossigeno, vapori di jodio, sesquiossido di cromo e di una combinazione volatile di jodio. *Chemical News* t. XXVI p. 245.

A. Tribe — *Sulla precipitazione dell'argento per mezzo del rame,* p. 121.

Nella precipitazione dell'argento, da una soluzione di nitrato, per mezzo del rame, il deposito contiene anche del rame. L'autore crede che ciò sia dovuto alla disso-

Digitized by Google

luzione del rame per l'azione dell'acido, agevolata dall' ossigeno dell' aria : e infatti operando fuori il contatto di essa, non si ha più rame nel deposito.

Chemical News t. XXVI p. 135.

H. Tamm — *Sul dosamento del manganese,* p. 121-122.

L'autore precipita con carbonato ammonico il miscuglio acido di cloruro di manganese e d'ammonio: il precipitato così ottenuto. abbandonato a dolce calore, può facilmente raccogliersi e lavarsi, dopo di che non contiene sali alcalini come nel caso in cui s'impiega carbonato di sodio. *Chemical News* t. XXVI, p. 37.

E. Sonstadt — *Dosamento del jodio nelle ceneri delle varecche, le acque minerali, ecc.* p. 122.

Aggiungendo una soluzione alcalina di permanganato potassico, alla soluzione di un joduro, quest'ultimo si trasforma in iodato. Si rende dunque alcalino il liquido in esame e vi si aggiunge, sino a colorazione persistente, la soluzione del permanganato; indi se il liquido non contiene un solfato ve lo si aggiunge e si precipita con cloruro di bario. Si fa digerire il precipitato con una soluzione di solfato potassico, con che tutto l' acido jodico entra in soluzione allo stato di sale potassico, e si dosa, col metodo di volumi, l'acido iodico nel liquido filtrato.

Chemical News t. XXVI, p. 173.

A. B. Cornwall — *Ricerca del bismuto al cannello,* p. 122.

Per cercare il bismuto accanto dell'antimonio e del piombo, si mescola con solfo (se non è allo stato di solfuro) e con joduro potassico : riscaldando il miscuglio sul carbone si ottiene una massa rossa caratteristica. *Chemical News* t. XXVI, p. 150.

B. Apjohn—*Sulla presenza e la ricerca del vanadio e del titanio nel trap,* p. 123.

L'autore ha constatato la preseza del vanadio e del titanio nel trap di Wicklow, il basalto del selciato dei Géants e quello del Vicentin.

Chemical News t. XXVI, p. 50.

Blodget Britton— *Sulla determinazione colorimetrica del carbonio combinato nell'acciaio,* p. 123.

L'autore modifica il colorimetro d' Eggertz, ed invece di far variare la concetrazione del liquido a saggiare comparandola col liquido tipo, compara il primo a diversi liquidi colorati, contennti in tubi chiusi, e corrispondenti a quantità note di carbone nell'acciaio, *Chemical News* t. XXVI, p. 139.

J. Crense — *Sul dosamento dell'acido citrico,* p. 123-124.

Questo metodo consiste nel precipitare l' acido citrico allo stato di sale di bario, in un liquido alcoolico. Il precipitato, che contiene tutto l' acido citrico allo stato di citrato tribasico con una quantità d'acqua variabile, si incenerisce, e poscia si determina la barite per mezzo dell'acido solforico. *Chemical News* t. XXVI. p. 80.

H. Hager — *Ricerca della morfina nella chinina,* p. 124.

Si aggiungono 10 a 15 gocce di cloruro ferrico e 5 gocce d' acido cloridrico puro, a 5c.c, d'una soluzione concentrata di cianuro rosso diluita con 20 o 25c.c d'acqua. Indi si tratta gr. 0,5 di chinina con 5c c. di questo reattivo, il quale, se prende un colorito bleu, indica la presenza della morfina, o d'un altro corpo riduttore.

Pharmaceutisches centralhalle t. XIII, p. 369.

R. Boettger — *Ricerca dell'acqua e dell'alcool nell'etere,* p. 124-125.

Agitando l'etere col suo volume di solfuro di carbonio puro, il miscuglio diviene lattoso nel caso della presenza di acqua, e resta limpido nel caso contrario. Dippiù lasciando l'etere per 24 ore, in contatto con un pezzettino di potassa, questa ingiallisce se l'etere contiene tracce di alcool. *Chemisches Centralblatt* t. III, p. 742.

Gerlach — *Sulle acque del gas e sulla presenza dei composti clorurati nel carbon fossile,* p. 131-132.

Le acque prodotte nella distillazione del carbon fossile sono sopratutto cariche di combinazioni ammoniacali, tra le quali predomina il cloruro ammonico.

Esso risulta evidentemente dalla presenza nel carbone, del cloruro di sodio, il

Digitized by Google

quale è sino ad ora sfuggito all'analisi, perchè il cloro si è eliminato, durante l'incenerimento, allo stato di sale ammoniaco.

Deutsche Industrie Zeitung 1872, p. 436.

C. Puscher — *Lacca ad oleato d'allumina,* p. 133.

Si aggiunge tanto allume ad una soluzione diluita e bollente di sapone, sino a che si forma precipitato, il quale si separa dal liquido, si lava e si secca.

Indi si scioglie in essenza di terebentina, e si ha così una lacca colla quale si possono ricoprire gli oggetti di metallo destinati a sopportare una certa temperatura.

Pharmaceutische Centralhalle t. XIII, p. 399.

C. Puscher — *Solubilità della gelatina nel sucrato di calce,* p. 133-134.

Il saccarato di calce, preparato sciogliendo, a 75°, 1 parte di calce in 12 di acqua nella quale si trovano 4 di zucchero, scioglie a caldo la gelatina, e la soluzione limpida costituisce una buona colla liquida. Si aromatizza con alcune gocce di lavanda, ed è anche utile di aggiungervi 2 a 3 0/0 di glicerina.

Chemisches Centralblatt t. III, p. 784.

C. Puscher — *Processo per l'imbianchimento degli oli,* p. 134.

Si mescolano 100 kilogr. d'olio di navone, di papavero o di lino con 2 kilogr. di un miscuglio a pesi eguali di alcool forte ed acido solforico; dopo 24 o 48 ore si forma un sedimento nero. Si agitano infine gli olii decantati con alcuni litri d'acqua calda per togliere l'acido solforico.

Dingler's polytechnisches Journal t. CCV, p. 4.

Edouard Donath — *Della cera delle api e delle sue falsificazioni,* p. 134-136.

La cera si falsifica sopratutto con la paraffina, il sego, l'acido stearico, la cera del Giappone, la resina.

Per cercare tutte queste sostanze si tratta la cera con una soluzione bollente e concentrata di carbonato di soda, per cinque minuti.

1° A. Se si ha un'emulsione che sussiste dopo il raffreddamento, la cera contiene resina, sego, stearina o cera del Giappone.

2° B. Se dopo il raffreddamento, la cera galleggia sul liquido, essa è pura o contiene paraffina. Per accertarsene se ne determina la densità, e se essa è minore di 0,960, la cera contiene paraffina.

Nel primo caso (A), si fa bollire la cera con una soluzione di potassa, ed il liquido, trattato con una soluzione di sal marino, dà una sostanza granulosa se vi è cera del Giappone, ed un precipitato fiocсoso se vi sono le altre sostanze.

Questo precipitato fioccoso è sciolto in acido nitrico: se contiene resina, l'acqua deve precipitare dalla soluzione nitrica una sostanza fioccosa gialla che si colora in rosso sangue con l'ammoniaca.

Per constatare la presenza dell'acido stearico, si fa bollire il precipitato con alcool, e dopo il raffreddamento si aggiunge acqua al liquido: allora l'acido stearico, che era restato in soluzione, si precipita. Infine l'acetato di piombo in soluzione alcoolica dà un precipitato nel caso della stearina, mentre che nel caso del sego non si ottengnono che alcuni fiocchi giallastri.

Dingler's polytecnisches Journal t. CCV, giugno 1872.

Sonstadt — *Sulla fabbricazione del solfato di potassio puro,* p. 136-137.

Per ottenere il solfato di potassio puro dal solfato sodico-tripotassico del commercio l'autore tratta la sua soluzione bollente con cloruro potassico. Pel raffreddamento del liquido si ottiene un primo deposito di solfato potassico: in seguito svaporando le acque madri e facendole cristallizzare successivamente, si possono ottenere altri depositi dello stesso sale. *Chemical News* t. XXVI, p. 196.

Fr. Wimmer — *Sui minerali di ferro titanifero,* p. 137.

Secondo Sterry Hunt la sabbia titanifera, contenente circa il 16 p. 0/0 d'acido titanico, dà facilmente una buona qualità di ferro dolce. Però non è così vantaggioso il trattamento dei minerali titaniferi, i quali sono tanto meno fusibili quanto più ti-

Digitized by Google

tanio contengono. I minerali che non contengono più dell'8 p. 0/0 d'acido titanico possono essere fusi con vantaggio; quelli che ne contengono dippiù, debbono essere mescolati con del minerale che non ne contenga, in modo ad avere la proporzione di 8 p. 0/0.

Bau-und Huttenem Zeitung t. XXXI, p. 417.
Chemisches Centralblatt t. III, p. 822.

Fabbricazione della carta impermeabile, basata sulla solubilità del celluloso nella soluzione cuproammonica. p. 138.

Immergendo per un istante un foglio di carta in una soluzione ammoniacale di rame (preparata trattando le lamine di rame con dell'ammoniaca in contatto dell'aria), e poscia cilindrandola e seccandola, essa diviene impermeabile all'acqua, e non perde la sua consistenza anche sotto l'influenza dell'acqua bollente.

Dippiù, siccome cilindrando insieme parecchi fogli di carta così preparata, aderiscono completamente l'uno all'altro, così si possano ottenere dei cartoni di una grande spessezza.

Dingler's polytechnisches Journal t. CCIV, p. 514.

M. Fileti

FAUSTO SESTINI — Osservazioni sulla concimazione della canapa.

L'autore, visto l'incremento che in questi ultimi anni ha avuto in Italia la coltivaziane della canapa, e per ciò la necessità per gli agricoltori di avere dei concimi azotati nella compra dei quali non si ha da questi ultimi alcun discernimento, si propone, in questo suo lavoro, di far vedere quale sia il valore intrinseco di ciò che si compera.

Noi, in questo breve riassunto ci limiteremo a dare i risultati delle analisi dei diversi concimi azotati ed il loro costo, rimandando per il resto alla memoria originale.

SOVESCIO DI FAVA

Azotato dei seme	9,460
» preso dal terreno e dal concime	16,000
» assorbito dall'atmosfera	53,000
Totale dell'azoto	78,460

Si può quindi dire che l'azoto che si dà ad un ettare di terra col sovescio delle fave è di 79 chil.

Ecco ora ciò che esso verrebbe a costatare:

Prezzo del seme: ett. 2,5 di fave, a L. 16 l'ett.	L. 40
Spese per sotterrare il legume e seme di fave	» 16
» per aprire piccoli solchi e falciare le fave fiorite . . .	» 8
Prezzo di 4000 chilogr. concime di stalla a L. 9 per mille . .	36
Spesa totale	L. 100

Però il totale della spesa non bisogna tutta attribuirla all'azoto poichè con questo concime la terra riceve anche dell'acido fosforico, alcali, calce, magnesia, materia

Digitized by Google

organica non azotata ed altre sostanze. Ora sottraendo il prezzo di tali sostanze somministrate, si ha per i 79 chil. di azoto il valore di L. 67,54 o sia per ogni chil. L. 0,855.

PANELLE DI LINO

La composizione chimica delle panelle di lino è la seguente secondo due differenti analisi:

	Girardin e Saberoin	Boussingault
Azoto	6,00	5,20
Acido fosforico	2,30	3,32
Calce, magnesia, materie organiche	81,00	78,00

Per cui dette panelle contengono 5 per cento di azoto, 2 1/2 di acido fosforico e 80 per cento tra calce, magnesia, ecc. Quindi per il prezzo avremo:

Acido fosforico	Chilogr. 2,50	a L. 0,85	L. 2,13
Calce, magnesia materie organiche	» 80,00	a » 0,01	» 0,80
		Somma	L. 2,93

Sottraendo questa somma dalle L. 16 che è il prezzo ordinario di un chilogr. di panelle di lino, si paga l'azoto a ragione di L. 2,62 al chilogr.

PANELLE DI RICINO

L'analisi di queste panelle eseguita dall'autore diede:

Su cento chilogr. di panelle di ricino:

Acido fosforico	Chilogr. 1,177	a L. 0,85	L. 1,01
Alcali	» 1,065	a » 0,90	» 0,96
Materie órganiche (escluso l'aazoto) calce, magnesia, cc.	» 82,600	a » 0,01	» 0,82
			L. 2,79

Ora detraendo tale somma dalle L. 22, che è il costo di un chilogr. di panelle di ricino, restano a peso dell'azoto L. 19,32, ciò che dà per prezzo ad un chil. di azoto L. 8.

PENNE

Siccome l'azoto che si otterrebbe dalle penne, costerebbe troppo caro, l'autore, benchè raccomanda di non trascurare una tale sorgente di azoto, pure non ne sa consigliare l'impiego.

CORNO RASPATO

Il valore di 1 chilogr. di azoto, il prezzo del corno raspato essendo L. 15, viene L. 1,05.

Il prof. Pavesi, che fece l'analisi del corno raspato, gli dà la seguente composizione:

Acqua	7,42 p. 0/0
Azoto	7,38
Fosfato di calce	11,00
Materia organica	63,42

Digitized by Google

RESIDUI DELLA FABBRICAZIONE DEL SEGO

Ci manca un'analisi completa di tali residui; però gli si attribuiscono, nello stato ordinario di secchezza, 11,88 0/0 di azoto. Il loro prezzo è di L. 15 al quintale, che, non conoscendo la quantità dei sali componenti i residui, conviene attribuire tutto all'azoto, il quale viene così a costare poco meno di L. 1,27 al chilogrammo.

CONCIME LIGURE MARINO

Esso viene fabbricato a Genova col rifiuto della pesca e i residui della salatura del pesce e secondo l'analisi contiene, 12,195 di azoto, 5,762 di acido fosforico, 7,013 di sali alcalini. Riguardo all'azoto prendendo la media in relazione ad altre analisi fatte si hanno 10 chilogr.

Prendendo come punto di partenza tale media, l'azoto avuto con questo metodo viene a costare L. 1,63 il chilogr.

CONCIME LIQUIDO DELLA LATRINA

Questo concime si può dire che sia la sorgente di azoto a più buon mercato poichè esso, fatte tutte le deduzioni, non viene a costare che L. 0,53 il chilogr.

POLLINA

L'autore in un suo lavoro dimostrò quale differenza vi sia tra la vera pollina, e la pollina che ordinariamente si vende in commercio.

Ecco l'analisi ed il costo di quest'ultima:

	I	II	*Media*
Acqua	25,098	17,121	21,109
Azoto	2,400	3,026	2,716
Acido fosforico	1,049	0,999	1,024
Potassa	3,409	1,067	2,238
Calce, soda, magnesia, materie organiche non azotate	68,044	77,787	72,916
		100,000	

Riguardo poi al prezzo esso viene per ogni chilogr. di azoto L. 1,62.

Diamo ora infine un quadro di tutti i concimi buoni da adottarsi dagli agricoltori nei canapai coi loro rispettivi prezzi. Osservando che quello che più di tutti si addice a questo scopo è il sovescio delle fave, come quello che cede alla terra più azoto di tutte.

1 Chilogrammo di azoto

sotto forma di deiezioni umane complete (latrina)	vale L.	0,55
» » Fava sovecsciata	»	0,86
» » corno raspato	»	1,05
» » guano del Perù (Pavesi)	»	1,21
» » residui della fabricazione del sego	»	1,27
» » pollina mercantile	»	1,62
» » concime ligure marino	»	1,63
» » penne	»	2,28
» » panelle di lino	»	2,62
» » panelle di ricino	»	8,00

L'autore in ultimo prima di terminare il suo lavoro consiglia l'agricoltore di alternare i concimi tenendo anche conto dei fosfati.

G. TASCA LANZA.

Digitized by Google

Intorno alcune proprietà del gesso

del prof. ALFONSO COSSA

Tra le cause che contribuiscono a rendere il gesso una delle sostanze più adatte, in alcune circostanze, ad aumentare la feracità dei terreni coltivabili, io credo che debba essere enumerata come una delle più influenti la proprietà che ha il gesso di favorire la scomposizione delle roccie complesse contenenti silicati alcalini, mettendo gli alcali in condizioni tali da poter più facilmente e più prontamente essere assorbiti dalle radici delle piante.

Allo scopo di determinare l'intensità di questa azione scomponente del gesso, ho eseguite parecchie ricerche di cui mi pregio di far conoscere i risultati, pregando di voler ritenere questa mia breve comunicazione come il principio di un lavoro di maggior lena che sto compilando intorno a questo importante argomento di chimica agraria.

Per eseguire queste mie ricerche mi valsi specialmente delle roccie di cui in un precedente mio lavoro ho determinato il modo di comportarsi coll'acqua pura (1). Perchè le mie ricerche potessero condurre a risultanze esatte ho stimato necessario di determinare prima il coefficiente di solubilità del gesso adoperato nell'acqua distillata entro i limiti delle temperature alle quali sottoponeva le rocce polverizzate all'azione della soluzione del gesso.

Secondo le mie ricerche mille parti in peso di acqua distillata ne disciolgono 2,19 di gesso cristallizzato affatto puro, alla temperatura di + 16,°5 centigradi, e 2,352 alla temperatura di + 22°.

Queste cifre non concordano esattamente coi risultati ottenuti da altri esperimentatori; ma probabilmente le piccole differenze tra i dati da me ottenuti e quelli che sono trascritti nella nota (2).

(1) *Ricerche di chimica mineralogica*—Atti della R. Accademia delle scienze—Torino 1869.

(2) Secondo A. H. Church (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 2. Série, vol. IX, p. 308).

100 parti di acqua a	+ 13,7	sciolgono	0,225	di gesso.
»	+ 14,2	»	0,223	»
»	+ 20,2	»	0,237	»
»	+ 21°,2	»	0,238	»

Digitized by Google

dipendono non tanto dalle differenze di temperatura, quanto dalla diversa qualità del gesso adoperato per determinare il coefficiente di solubilità. Come ho poc'anzi accennato, il gesso che scelsi così per determinare il coefficiente di solubilità, come quello adoperato per cimentare l' azione sua scomponente sulle roccie era affatto privo di alcali, ed era cristallizzato in larghe lamine incolori, e proveniva dai colli preappennini nelle vicinanze di Stradella.

Le rocce da me cimentate vengono ridotte in polvere finissima, e lasciate in contatto di un peso venticinque volte maggiore di una soluzione satura di gesso, per dieci giorni continui, ad una temperatura che variò tra i 16° ed i 22° gradi del termometro centigrado. Al peso delle materie esportate dalla soluzione di gesso, e che indica l'intensità dell'azione scomponente del solfato calcico, aggiungo le cifre indicanti la quantità delle stesse roccie sciolte dall'acqua pura, e che determinate allo stato di cloruri, secondo il metodo di Haushofer, furono già da me studiate nelle mie ricerche di chimica mineralogica, poc'anzi citate.

Gneiss.—Da un masso erratico nella morena che distendesi dal Colle di Ragogna a San Daniele nel Friuli. L'ortoclasio che prevale in questa roccia non presenta tracce di decomposizione; il mica è potassico. Materie esportate dall' acqua 0,125 per cento. Materie esportate dalla soluzione di gesso 0,463.

Trachite in decomposizione (1).—Monte Chiojn — Vicenza. Materie esportate dall'acqua 0,0937 per cento. Materie esportate dalla soluzione di gesso 0,2462 per cento.

Trachite non decomposta. — Monte Ortona (Euganei). Materie esportate dall'acqua 0,0871 per cento. Materie esportate dalla soluzione di gesso 0,138 per cento.

Trachite porfiroide in decomposizione (Sanidino, mica, orniblenda)

Carlo Möller (*Quantam vim ad solvendos, quosdam sales pressio habeat disquiritur*. Berolini 1861) dà le indicazioni seguenti:

Alla pressione ordinaria

100 parti di acqua sciolgono a + 15°, 0,207 di gesso
» » » a + 16°,2, 0,214 »

Alla pressione di 20 atmosfere:

100 parti di acqua sciolgono a + 15, 0,230 di gesso.

Secondo Leqoc de Boisbaudrant *Annales de chim. et de phys.* 4 série, vol. IX, p. 173).

100 parti di acqua a + 12,5 sciolgono 0,251 di gesso.

(1) I campioni di roccie che servirono per queste mie ricerche furono tolti dalla bella collezione di roccie degli Euganei donate dal nostro egregio collega prof. G. A. Pirona al Gabinetto di mineralogia dell'Istituto tecnico di Udine.

Digitized by Google

di San Pietro Montagnone (Euganei). Materie esportate dall'acqua 0,0567 per cento. Materie esportate dalla soluzione di gesso 0,0927. per cento.

Trachite di San Daniele (Euganei). Materie esportate dall' acqua: 0,0750 per cento. Materie esportate dalla soluzione di gesso 0,1630 per cento.

Granito (albite, quarzo, mica) di Montorfano (Lago maggiore). Materie esportate dall'acqua 0,0727 per cento. Materie esportate da una soluzione satura di gesso 0,207 per cento.

Granito (Ortosio, mica contenente traccie di litio, quarzo).— Baveno (Lago Maggiore). Materie esportate dall'acqua 0,0996 per cento. Materie esportate da una soluzione di gesso 0,2875 per cento.

Feldispato compatto bianco, in filoni nella Diorite. Mosso (Biella). Materie esportate dall' acqua 0,350 per cento. Materie esportate dalla soluzione di gesso 0,714 per cento.

Basalto compatto di Monte nuovo (Euganei). Materie esportate dall'acqua 0,1271 per cento. Materie esportate dalla soluzione di gesso 0.304 per cento.

Perlite di Monte Sieva (Euganei). Materie esportate dall'acqua 0,0624 per cento. Materie esportate dalla soluzione di gesso 0,1982 per cento.

L'azione solvente che il gesso esercita sulle rocce contenenti silicati alcalini può, a mio parere, spiegare l'origine della presenza dei sali di potassio, di sodio e litio in alcune acque minerali e specialmente delle acque minerali solfuree. Avendo esaminato l'aqua solforosa di Arta nella Carnia fui sorpreso dal trovare in essa una quantità relativamente grande di litina; volendo trovare una ragione della presenza di questa sostanza mi feci a studiare alcuni campioni di gesso di cui abbondano diverse vallate della Carnia, e che gentilmente furonmi trasmessi dal professore Torquato Taramelli di Udine, campioni molto probabilmente simili al solfato calcico dalla cui lenta decomposizione ha origine l'acqua minerale di Arta. Ora nei gessi della Carnia, che appartengono per lo più a quella varietà che a motivo della sua struttura viene detta *saccaroide*, trovai frequentemente disseminati degli straterelli di miacenaria, nella di cui mica, constatai coll'analisi la presenza del silicato di litio. Credo pertanto di non emettere un'opinione troppo arrischiata asserendo che le acque sotterranee scorrendo in contatto di queste roccie abbiano da prima sciolto il gesso,

Digitized by Google

il quale alla sua volta reagendo o sull'arenaria disseminata nella roccia stessa, o disposta in strati distinti, dà origine a sali solubili di litina. È mia intenzione di continuare queste ricerche e di farne conoscere i risultati in una prossima pubblicazione.

HIRN — Sulla variabilità apparente della legge di Dulong e Petit; p. 191-194.

In questi ultimi tempi, parecchi fisici di merito hanno confutata la esattezza della grande legge di Dulong e Petit sulla invariabilità del prodotto del peso atomico dei corpi per la loro capacità calorifica. Tanto scetticismo mi sorprese, essendo questa una delle quistioni oggi delle meglio chiarite. Ed invero, basterebbe forse a mostrare il poco fondamento delle loro obbiezioni, riferirmi a molti bei lavori, primi quelli di Clausius, ove è detto da questo eminente analista, ciò che bisogna intendere per capacità calorifica di un corpo, e ciò che, esperimentalmente, ne maschera spesso il vero valore. Potrei anche citare le mie ultime pubblicazioni. Comechesia, quantunque speri pubblicare presto un nuovo trattato di Termodinamica, nel quale si troverà un lungo capitolo consacrato a questo soggetto, pure penso dover fin d'ora combattere l'origine di questi dubbi, e mostrare che essi non hanno valore alcuno.

Io non dirò cose nuove, mi basta solo dare ai fatti il loro giusto valore.

Allorquando un corpo si scalda, pel contatto o la vicinanza con altro più caldo di esso, il calore che riceve è impiegato generalmente in tre maniere differenti: 1° a vincere, dilatandolo, resistenze esterne; a produrre per conseguenza un *lavoro esterno*, che noi possiamo non solo misurare direttamente, ma spesso raccogliere; 2° a vincere resistenze interne (attrazione molecolare, coesione, ecc.); a produrre conseguentemente un *lavoro interno*, che noi non possiamo misurare direttamente; 3° infine, ad elevarne la temperatura. Indicando con q tutto il calore ceduto dal corpo caldo, con A l'equivalente calorifero del lavoro, con K la capacità calorifera reale, con e il lavoro esterno e con i quello interne, si ha:

$$q = K \times (t_0 - t_1) + Ae + Ai$$

essendo t_0 la temperatura iniziale, e t_1 la temperatura finale del corpo.

Si è chiamato a torto fin'ora capacità calorifica il rapporto $\frac{q}{t_0 - t_1}$. Tutte le tavole non danno che questo. Egli è evidente che questo modo d'interpretazione non vada più d'accerdo con lo stato presente della scienza.

Dappoichè, nella sopra citata equazione, invece, il solo prodotto $K(t_0 - t_1)$ rappresenta la quantità di colore acquistato dal corpo; i termini Ae ed Ai rappresentano il calore consumato, il calore allo *stato potenziale*, ed il quale, qualitativamente e quantitativamente, potrebbe riprendere la forma primitiva, solamente allorquando *il raffreddamento si facesse rigorosamete nelle stesse condizioni dello scaldamento*. Il numero q non è dunque omogeneo che quando lo si considera come una *dispenza* o come una *restituzione*.

In rapporto al corpo stesso, che si porta da t_0 a t_1, q costituisce una somma essenzialmente eterogenea, *impossibile* tanto, quanto quella, p. es., di una linea con un quadrato, del quadrato ed il cubo.

Pei gas come l'idrogeno, l'azoto, l'ossigeno l'aria atmosferica, dotati di debolissima attrazione molecolare, il termine i è quasi nullo in relazione all'altro e, che ci è

noto. Pei solidi ed anche per i liquidi succede il contrario: e è piccolissimo ed i molto grande. Ho già dimostrato in parecchi miei lavori che per l'acqua, per esempio, il lavoro interno eseguito da 0 ad 1 grado, costa un sedicesimo del calore comunicato al liquido.

Questo lavoro è naturalmente una funzione della distanza degli atomi, o, se più piace, del volume del corpo, e varia conseguentemente con la temperatura. In generale Ai cresce rapidamente con quest'ultima.

Esso costituisce, in una parola, una variabile: laonde chiamando capacità calorifera il rapporto eterogeneo,

$$c = \frac{K(t_0-t_1)+A(e+i)}{t_0-t_1}$$

che otteniamo direttamente nelle nostre esperienze calorimetriche, è chiaro che questa capacità ci si mostra ancor essa una variabile. Secondo la temperatura alla quale operiamo, secondo lo stato del corpo, cristallizzato, amorfo, solido, liquido o gassoso, c muta valore in limiti grandissimi; ed allora la legge di Dulong e Petit, dedotta dal numero c, sembra una semplice approssimazione, e può mettersi in dubbio. Lo studio esperimentale delle variazioni di c, o piuttosto di q, in funzione di t, è eminentemente utile ed'interessante, poichè ci fa intravedere la struttura dei corpi. Separando $K(t_0-t_1)$ dal $A(e+i)$ noi arriviamo infatti, in molti casi a calcolare l'intensità della forza molecolare che in un corpo fa equilibrio alla forza calorifica. Ma le grandi differenze che si osservano per c, studiando sopra uno stesso corpo in differenti stati di aggregazione; quelle che presenta il carbonio, a secondo che esso trovasi allo stato di diamante o di carbone, provano assolutamente niente contro la legge di Dulong e Petit. La quale non si riferisce che al termine K, il solo che possa portare il nome di capacità calorifica; e questo termine è necessariamente una costante, come la somma eterogenea $K(t_0-t_1)+A(e+i)$ è una variabile.

Se con E s'indica il peso atomico di un corpo, il prodotto KE sarà una costante, e non già quest'altro:

$$\left[K + \frac{A(e+i)}{t_0-t_1} E. \right]$$

Quando Dulongo e Petit scovrirono la loro legge, l'equazione $q=K(t_0-t_1)+A(e+i)$ era assolutamente ignorata, ed hanno quindi dovuto servirsi del prodotto c tal quale. Dalla *quasi costanza* del prodotto CE per venti corpi semplici, dei quali Regnault, con la sua abituale esattezza, à determinato più tardi il rapporto c, bisogna concludere che il lavoro interno i sia legato in modo determinato al peso atomico, che ne sia una funzione. Io posso, per ciò che riguarda tutta questa bella quistione di filosofia naturale, permettermi di riferirmi a quanto ne ho detto nelle due mie ultime opere [*Exposition analytiqe et expérimentale de la Thermodynamique (2ª edizione)* e *Analyse elémentaire de l'Univers*].

Ho fatto osservare che per i solidi ed i liquidi il valore e (lavoro esterno) risulta, in generale, piccolissimo in relazione a quello di i (lavoro interno). Nell'equazione:

$$q=K(t_0-t_1)+Ai=\left(K+\frac{Ai}{t_0=t_1}\right)(_0-t_1),$$

nella quale q e (t_0-t_1) sono solamente noti direttamente, volendo determinare K bisogna aggiungere un valore dato ad i, e reciprocamente. Sembra adunque che si venga a seguire un circolo vizioso, concludendo in qualunque maniera riguardo alla costanza ed al valore particolare NK. E sarebbe infatti così se avessimo studiato i corpi solamente nel loro

stato solido, o liquido, nel quale l'attrazione molecolare predomina sopra tutte le altre forze direttamente misurabili, e che agiscono sui corpi stessi.

Ma per i tre gas (idrogeno, ossigeno, azoto, e conseguentemente aria atmosferica) pei quali *i* è sensibilmente nullo, ed *e* noto, il valore, facile a determinarsi, di K è invariabile, ed il prodotto KE assolutamente identico. Tutto quanto concerne i gas vicini al loro punto di liquefazione, in quanto ai vapori, che metodi speciali ànno permesso determinarne direttamente A(i+e), si trova sempre K costante ed il prodotto KE identico; purchè si sappia tener conto della loro composizione, lo stesso osservasi trattandosi di corpi composti. Possiamo dire adunque che la legge di Dulong e Petit, interpetrata convenientemente, e messa in armonia con le nostre nuove conoscenze, sia universale; e che tutte le variazioni che mostra, allorquando si vuole applicarla allo stesso corpo nei suoi vari stati, dipendono esclusivamente dalle modificazioni che va a subire la grandezza del lavoro interno e del calore Ai che lo rappresenta. Nell'opera di Termodinamica che spero quanto prima pubblicare, mostrerò meglio ancora che nelle mie precedenti pubblicazioni, la grandissima portata di questa legge, e ridurrò forse al nulla tutte le obbiezioni che si cerca di farvi. Dirò solamente qui che noi siamo forse ancora troppo vicini a questi due grandi fisici, perchè da tutti si acconsenta volentiere accordare alla loro scoverta il posto che merita nella scienza. Una posterità più giusta, perchè sarà più disinteressata, metterà certamente la loro legge a lato di quella della gravitazione universale.

F. SESTINI e G. DEL TORRE.—Sulle prove della coltura delle barbabietole fatte nell'anno 1872 a Grotta Rossa. Campagna Romana.

Il campo dove gli autori fecero le loro esperienze era posto a poca distanza da Roma nel sito denominato di Grotta Rossa. Prima di porre in coltura il campo gli autori presero due porzioni di terra, una dalla superficie e l'altra da m0,30 a 1,10 di profondità, che sottoposero all'analisi meccanica (col metodo di Masure).

Il terreno fu diviso in 30 aiuole, di cui 5 furono concimate con perfosfato di calce a ragione di 5 kil. per aiuola; altre 5 riceverono 3 kil. di cenere comune per ciascheduna; 5 letame di stalla comune messo nella proporzione di 39 kil. per aiuola, 5 poi furono lasciate senza concime. In tali aiuole furono seminate le barbabietole nel mese di marzo; delle altre 10 aiuole restate 5 furono lasciate per il trapiantamento e 5 altre per essere seminate più tardi. Nei 5 comportamenti di aiuole furono poste le seguenti varietà di semi o sia 1° *Disette d' Allemagne*; 2° *Vilmorin*; 3° *Magdeburgo*; 4° *Slesia*; 5° *Imperiale*. Essendo state buone le condizioni climateriche della primavera tutte le aiuole indistintamente erano verdeggianti, e solo quando fu il tempo del trapiantamento gli autori dovettero ricorrere all'inaffiamento artificiale.

Tra tutte le aiuole quelle che più di tutte si facevano ammirare per bellezza di vegetazione erano le 5 concimate con perfosfato di calce, il secondo posto era tenuto dalle aiuole con cenere, ed il terzo da quelle con letame di stalla, e l'ultimo come ben si comprende da quelle non concimate ed è per far vedere tale differenza che presentiamo il seguente quadro:

Digitized by Google

	PESO MEDIO		LUNGHEZZA DELLE FOGLIE	
	delle radici	delle foglie	massima	media
Piante concimate con perfosfato	29gr.	109 gr.	33 c.	23 c.
Piante concimate con cenere	5 »	32 »	22 »	16 »
Piante non concimate . .	3 »	20 »	11 »	3 »

Gli autori non poterono raccogliere le barbabietole per il tempo che sarebbe stato opportuno e le piante soffrirono per ben 90 giorni di siccità e parve come se esse si fossero per un pezzo arrestate nella loro vegetazione aspettando che di giorno in giorno piovesse per rimettorsi in vigore.

In quanto ai risultati analitici gli autori li presentano nella loro memoria originale in quattro quadri comprendenti i risultati da loro ottenuti in due saggi distinti. Essi non si limitarono solo alla determinazione delle materie zuccherine ma ancora a quelle delle materie tanto organiche che minerali. Gli autori dai risultati ottenuti conchiudevano, che sì per il peso delle radici come per le materie zuccherine in esse contenute, le barbabietole coltivate nella campagna Romana non sono inferiori a quelle degli altri paesi. Per far meglio risaltare ciò, diamo un riassunto delle prime due tavole:

PIANTE RACCOLTE IL 1° AGOSTO

VARIETA'	PESO MEDIO DELLE RADICI		ZUCCHERO IN 100 GR. DI SUCCO	
	piante concimate con perfosfato	piante non concimate	piante concimate con perfosfato	piante non concimate
Vilmorin	gr.706,33	gr.439,00	gr.11,075	gr.10,995
Magdeburgo	601,33	416,00	11,695	11,181
Slesia	749,00	411,00	8,023	10,912
Imperiale	1339,33	415,00	11,401	8,703
Disette d'Allemagna . . .	848,00	307,66	11,381	13,026

Gli autori trovarono che dopo il perfosfato il concime che più di tutti gli altri è favorevole alla coltivazione delle barbabietole è la cenere sopratutto a causa dei suoi sali potassici. Dal trapiantamento poi essi non ebbero buoni risultati meno che per una sola specie o sia la «Disette d'Allemagne».

In quanto poi alle seminazioni fatte più tardi ai primi di agosto, presentavano molto disaccordo fra le diverse specie, però gli autori si riserbano a tempo migliore per dare un giudizio su tale metodo di coltivazione.

Digitized by Google

Gli autori citano nella loro memoria le prove fatte da Montanari in un campo attaccato a quello della stazione agraria sulla coltura delle barbabietole, soprattutto con un concime che per tale coltivazione non è impiegato in niun paese, o sia con le panelle del seme di ricino, e dicono che l'impiego di tale concime presentò in tutte, meno che in una sola, un aumento nelle materie zuccherine contenute nel succo equivalente all'1 p. 0/0

Il fatto più notevole che fu osservato dagli autori è il seguente o sia nell'aver raccolto molte radici che superavano in peso il mezzo chilogrammo, che contenevano nel succo un po' più del 10 p. 0/0 di zucchero in un tempo dell'anno in cui la barbabietole negli altri paesi non è ancora matura, cosa spiegabile dal fatto che nella campagna Romana quando l'estate è secca la barbabietole si matura con gran precocità.

Passando poi gli autori, al secondo saggio fatto sulle barbabietole raccolte nella prima diecina di settembre notano che, benchè la stagione non fosse stata propizia, pure le piante di tutte le aiuole aumentarono di peso, però la quantità dello zucchero contenuto in 100 gr. di succo si trovò nel settembre un po' minore di quella dell'agosto e la media per tutte le qualità fu del 9.4 p. 0/0, mentre che nel campo del Montanari dove le radici erano meno grosse raggiunse la cifra de 10 p. 0/0 circa.

Prendendo di mira la grossezza delle radici con le maggiori quantità di zucchero, partendo dal peso medio delle radici non minore di 700 gr., dalla ricchezza zuccherina maggiore o che poco si discosta dai 10 p. 0/0, gli autori danno una tavola che qui trascriviamo:

Digitized by Google

N° D'ORD.	VARIETA'	CONCIME	PESO MEDIO DELLE RADICI	ZUCCHERO IN 100 GRAMMI DI SUCCO
1	Slesia	Perfosfato di calce	gr.1808,67	7,813
2	idem	Concime di stalla	» 1358,34	7,196
3	Magdegurbo . .	Perfosfato	» 1064,09	8,579
4	idem	Senza concime	» 1043,00	8,114
5	Imperiale	Perfosfato	» 1029,00	9,056
6	Vilmorin	idem	» 965,00	11,900
7	Imperiale	Concime di stalla	» 958,00	6,142
8	Disette d'Allemagne	Perfosfato	» 938,00	8,175
9	idem	Concime di stalla	» 880,34	9,096
10	idem	Senza concime	» 853,00	8,127
11	idem	Cenere	» 775,32	9,999
12	Vilmorin	Senza concime	» 772,33	10,009
13	Slesia	Cenere	» 730,00	8,740
14	Magdeburgo . . .	Concime di stalla	» 702,00	8,863
	Barbabietole coltivate dal Sig. Montanari			
1	Vilmorin	Panelle di ricino	gr.1244,67	7,328
2	Magdeburgo . . .	idem	» 796,67	9,668
3	Seme misto vecchio	idem	» 797,30	7,482
4	Magdeburgo . . .	Concime vegetale	» 794,00	9,158
5	Slesia	Senza concime	» 741,00	10,400

Esaminando il quadro sovrastante si vede chiaramente: 1° che il perfosfato di calce ed il letame di stalla sono i duo concimi che diedero radici più grosse: 2° che le radici che hanno un peso minore di 1 chilogrammo somministrano succo più ricco di zucchero di quelle di peso maggiore.

Gli autori fanno poi seguire la seguente altra tavola:

Digitized by Google

N° D'ORD.	VARIETA'	CONCIME	ZUCCHERO IN 100 GR. DI SUCCO	PESO MEDIO DELLE RADICI	OSSERVAZIONI
1	Vilmorin	Senza concime	gr.12,868	gr.297,00	Trapiantata
2	Magdeburgo . . .	Concime di stalla	» 12.175	» —	Seminazione
3	Vilmorin	Perfosfato	» 11,900	» 965,23	
4	idem	Cenere	» 11,549	» 663,67	
5	idem	Concime di stalla	» 11,473	» 398,00	idem
6	idem	idem	» 10,934	» 535,00	
7	Imperiale	idem	» 10,068	» 602,67	idem
8	Disette d'Allemagne	Senza concime	» 10,019	» 367,60	Trapiantata
9	Vilmorin	Perfosfato	» 10,009	» 772,33	
10	Disette d'Allemagne	Cenere	» 9,999	» 775,32	
11	idem	Concime di stalla	» 9,555	» 610,20	Seminata fitta
12	Imperiale	Cenere	» 9,507	» 304,00	
13	Slesia	Senza concime	» 9,503	» 505,07	Trapiantata
13	idem	idem	» 9,487	» 693,00	
	Barbabietole coltivate dal Sig. Montanari				
1	Imperiale	Panelle di ricino	gr.14,704	gr.478,83	
2	Vilmorin	Senza concime	» 13,268	» 565,33	
3	Imperiale	idem	» 13,213	» 645,66	
4	Slesia	Panelle di ricino	» 12,612	» 569,00	
5	Semi d'Aragni . .	Senza concime	» 11,477	» 563,00	
6	Erfurt	idem	» 11,194	» 543,00	
7	Magdeburgo . . .	idem	» 10,476	» 701,00	
8	Slesia	idem	» 10,400	» 741,00	
9	Magdeburgo . . .	Panelle di ricino	» 9,668	» 796,67	

Facendo attente considerazioni sui risultati sopra esposti, gli autori si domandano quale di due coltivatori, che esercitassero la coltura delle barbabietole, in uno stesso spazio di terreno e con le stesse qualità porterebbe più radici ad una fabbrica e questa da qual estrarrebbe più zucchero, non avendo i due coltivatori variato in in altro che nel modo di seminarle, l'uno attenendosi al modo ordinario o sia ad una distanza = 40×30 cent. tra pianta e pianta, l'altro seminando i doppio più fitto? Evidentemente il risultato più vantaggioso per tutte e due i casi sarebbe stato ottenuto dal secondo coltivatore, abbenchè le sue radici non oltrepassassero il peso di 600 gr.

Digitized by Google

In questo secondo saggio le radici che diedero maggiore abbondanza di materia zuccherina e di conveniente grossezza, furono quelle concimate con perfosfato e cenere, e poi ad una ad una le altre concimate con letame di stalla.

Nel terzo saggio fatto dagli autori nel mese di ottobre, essi notarono senza alcuna sorpresa una lieve diminuzione nel peso delle radici non solo, ma anche nella materia zuccherina, prodotta senza dubbio dalle piogge che avevano fatto ricomparire l'apparato fogliaceo in gran parte eliminato per la siccità. La decrescenza delle radici tenne un andamento non proporzionale alla loro grossezza, e la quantità dello zucchero scese in media a 6,6 per %. Tali fatti mostrarono agli autori che non era conveniente nella campagna Romana di raccoglie le barbabietole nell'autunno.

Gli autori avendo in occasione di questo terzo ed ultimo saggio fatto la raccolta presentano un quadro in cui hanno il numero totale ed il peso di tutte le radici raccolte in un' aiuola, ragguagliati ad un ettare di superficie. Secondo tale quadro il maggior numero di piante si ottenne dove fu operata la seminazione fitta, ed il numero minore in quelle concimate con perfosfato di calce, però il peso totale radici si avvicinò molto in entrambi i casi, e la materia zuccherina prodotta fu maggiore nelle piante seminate fitte che possono con sicurezza mettersi in primo posto per i risultati avutisi sotto tutti i riguardi.

Dei tre concimi usati quello che più di tutti sembra essere adattato è il perfosfato che fino all'ultimo tenne il primo posto. Diamo un quadro, in cui non si tien conto della produzione delle aiuole con piante trapiantate perchè piccolissima, che ci fa vedere tali risultati:

Zucchero contenuto nella raccolta complessima delle aiuole

non concimate	K. 2,143
id concimate con cenere	» 2,567
id » con letame di stalla . .	» 2,939
id » con perfosfato	» 2,950
id » con letame di stalla seminate fitte	» 3,529

Non poche discordanze furono osservate dagli autori confrontando gli effetti avuti dalla stessa varietà nelle aiuole variamente concimate, ciò però da essi viene attribuito alla qualita del seme che fu trovato molto imbastardito. Gli autori finiscono la loro lunga memoria, a cui rimandiamo per le particolarità, desiderando che la coltivazione delle barbabietole prenda incremento nella campagna Romana.

G. TASCA LANZA.

LUIGI MOSCHINI e FAUSTO SESTINI—Prove di vinificazione eseguite applicando il metodo di Chaptal.

Le uve adoperate dagli autori per le loro esperienze furono scelte tra le più acide del Friuli. Il loro mosto conteneva:

Acidi liberi 21,5 per mille
Zucchero 17,8 per cento

Digitized by Google

Il tino fu munito di diaframma bucherellato per tenere le vinacce immerse nel mosto durante la fermentazione tumultuosa.

Poi si svinò, ed il liquido per metà fu trattato secondo le norme di Chaptal con marmo polverizzato e zucchero comune dimodochè non restasse che solo il 7 per mille di acidi liberi.

Fatto il primo travasamento le due porzioni di vino analizzato diedero le differenze che presentiamo.

COMPOSIZIONE CHIMICA DEL VINO	VINO	
	naturale	trattato con marmo (gr.0,83 × n)
Alcool in volume	9,50	10,60
Acidi volatili	—	2,30
Acidi fissi	15,4	1,70
Residuo estrattivo in un litro	24,877	20,462
Ceneri	1,837	4,317
Ossido di potassio	0,389	1,517
» calcio	0,127	0,650
» magnesio	0,219	0,305
Anidride fosforica	0,232	0,228
» solforica	0,191	0,167
» carbonica	0,106	0,820
Cloro	0,096	0,067

Si vede dal quadro che abbiam dato che le materie minerali lasciate dal vino trattato col metodo di Chaptal superano di molto quelle del vino naturale.

Quello però che più sorprese gli autori si fu che il vino fatturato aveva sapore sgradevole e che esposto all'aria diveniva scuro. Per cui essi fatte molte esperienze trovarono che per saturare 1 grammo di acidi liberi bastavano gr. 0,43 di marmo di Carrara in polvere o sia quasi la metà di quello che aveva stabilito Chaptal. Dopo ciò gli autori corressero un' altra porziono di vino, ecco ora i risultati dell'analisi.

Digitized by Google

COMPOSIZIONE CHIMICA DEL VINO	VINO	
	naturale	trattato con carbonato di calce (gr.0,43 × n)
Alcool del vino	8,30	8,30
Acidi { volatili	5,95	4,10
Acidi { fissi	5,90	2,90
Residuo estrattivo in un litro	22,720	19,360
Ceneri	1,920	2,002
Ossido di potassa	0,440	0,430
» Calcio	0,119	0,242
» magnesio	0,266	0,253
Anidride fosforica	0,161	0,156
» solforica	0,192	0,183
» carbonica	0,172	0,203
Cloro	0,100	0,073

Il vino questa volta riguardo all'acidita si mostrava corretto benchè fosse divenuto un po' spumante e ciò che più di ogni cosa interessa si è che il vino corretto secondo la quantità di carbonato di calcio indicato dagli autori era di buonissimo gusto.

G. Tasca Lanza.

SOMMARIO DI GIORNALI

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin

t. VI, 1873, N° 1 a 3.

1. **J. Thomsen** — *Sulla basicità e la costituzione dell'acido perjodico*, p. 2.

Come è noto la formola empirica dell'acido iperjodico è IO_6H_5; essò non può perdere acqua senza scomporsi ed ha l' idrogeno sostituibile tutto o in parte dai metalli, e quando una parte è sostituito il resto può venire eliminato sotto forma di acqua per lo scaldamento; sono infatti conosciuti i sali delle formole IO_6Ag_5 ed IO_4Ag, $I_2O_{12}Ag_4H_6$ ed $I_2O_9Ag_4$.

L'autore allo scopo di determinare la basicità normale di quest'acido ne ha determinato il calore di neutralizzazione con la potassa, operando come al solito con soluzioni diluite delle due sostanze; egli ha trovato che il massimo svolgimento di

Digitized by Google

calore si ha per 2 mol. di idrato potassico ed uno di acido, ed inoltre che si ottiene una soluzione neutra adoperando due molecole di acido per tre di alcali. Ecco qui i numeri ottenuti, adoperando le due sostanze in quantità diverse, relativamente ad una molecola di acido o ad una di base.

n	$(IO_6H_5Aq, n\bar{K}Aq)$	m	$(mIO_6H_5Aq, \bar{K}Aq)$
1	5150	1/5	6410
3/2	16560	1/3	9910
2	26590	2/5	11290
5/2	28230	1/2	13300
3	29740	2/3	11010
5	32040	1	5150

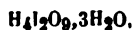
Da queste tavole risulta che aggiungendo della potassa ad una soluzione di acido iperjodico, si ha uno svolgimento di calore di

5150	calorie	per	1	molecola di potassa
21440	»		2	» »
3150	»		3	» »
2360	»		4 e 5	» »

Per le due prime molecole di potassa si ha un valore totale di 26590 calorie, ossia di 13295 per ogni molecola di potassa. Ora dalle precedenti esperienze dell'autore essendo conosciuto che il calore di neutralizzazione per molti acidi è collocato fra 13150 e 13750 calorie, ne viene che quello dell'acido iperjodico in cifre rotonde 13300 non è anomalo: inoltre dalle tavole di sopra risulta che il *limite della neutralizzazione normale è conseguito quando si combinano 1/2 molecola dell'acido con 1 molecola dell'alcali,* e si può dedurre che *la molecola comunemente presa per l'acido iperjodio si mostra bibasica*. Perciò dei 5 at. di H, due soli sono basici e l'autore scrive quindi l'acido colla formola:

$$IO_4H_3.O_2H_2$$

La precedente formola si può raddoppiare e dargli la seguente forma:

$$H_4I_2O_9,3H_2O.$$

e secondo l'autore i sali corrispondenti a questa formola, nei quali i 4H sono sostituiti dai metalli debbono considerarsi come gli *iperjodati normali*. Questi cristallizzano ordinariamente con 3,6 o 9 mol. di acqua, e solo il sale baritico si ottiene direttamente anidrido, quantunque quello di K, Na, Ag, Li, perdano per lo scaldamento tutta l'acqua riducendosi alla formola $R_4I_2O_9$. Gli *iperjodati basici* si formerebbero per la sostituzione di ossidi o idrati alle tre molecole d'acqua. Per i sali acidi, fatta eccezione di alcuni, corrispondono alla serie e $R'IO_4$ o $R''I_2O_8$ e sono tutti anidridi ad eccezione del magnesico e stronzico, isomorfi coi perclorati.

L'autore crede di potere dedurre delle sue esperienze.

1) Che la molecola dell'acido iperjodico debba rappresentarsi colla formola:

$$H_4I_2O_9.3H_2O$$

e che perciò esso sia quadribasico e contenente 10H.

2) I sali normali corrispondono alle formole:

$$R'_4I_2O_9.3H_2O \text{ e } R''_2I_2O_9.3H_2O.$$

Digitized by Google

Le parti costituenti delle 3 mol. di acqua in questi sono debolmente collegate e possono essere eliminate in parte o completamente per lo scaldamento.

3) Il calore di neutralizzazione per il sale potassico normale è 4 × 13300 calorie cioè per ogni molecola di potassa eguale al calore normale degli altri acidi.

4) Esistono tre serie di sali basici, le cui formole normali sono le seguenti:

monobasici	$R''_3I_2O_{10}\,2H_2O$	p. es.	$Pb_3I_2O_{10}.2H_2O$
bibasici	$R''_4I_2O_{11}.H_2O$	»	$Zn_4I_2O_{11}.H_2O$
tribasici	$R''_5I_2O_{12}$	»	$Ba_5I_2O_{12}$
	$R'_{10}I_2O_{12}$	»	$Ag_{10}I_2O_{12}$

Sali basici del potassio e sodio pare non possono esistere allo stato solido, o in ogni modo siano facilmente decomponibili dall'acqua. Nella reazione dell'idrato potassico sul sale normale sciolto in acqua lo svolgimento di calore è solamente piccolo; per 6 mol. di idrato potassico ascende a 10900 calorie.

5) Per la reazione degli acidi sui sali normali o per una quantità di base non sufficiente per la formazione dei sali normali ha luogo una scomposizione della molecola acida, e si formano 4 mol. di acqua, per lo che si produce un sale acido della composizione:

$$R_2I_2O_8.$$

Questa scomposizione è accompagnata da un considerevole assorbimento di calore (circa 16000 calorie) cosicchè per le 2 mol. di potassa necessarie a formare il sale acido si svolgono solamente 10300 calorie, mentre la quantità di calore normale sarebbe circa di 26000 calorie.

2. **G. Gustavson** — *Sulla formazione del cloruro di solforile* SO_2Cl_2, *dall'anidride solforica e il cloruro di boro*, p. 9.

Si forma il cloruro di solforile scaldando in tubi chiusi per circa 8 ore a 120°, 1 equ. di cloruro di boro con 2 equ. di anidride solforica. La reazione può esprimersi colla equazione seguente:

$$2BCl_3+4SO_3=3SO_2Cl_2+B_2O_3.SO_3;$$

il composto di acido borico con anidride solforica che contemporaneamente si forma rimane nel tubo come massa solida.

L'autore non è riuscito a preparare il bromuro di solforile scaldando il bromuro di boro con SO_3. Per l'azione del cloruro di silicio con SO_3, ottenne il cloruro $S_2O_5Cl_2$.

3. **J. Myers** — *Sulla dissociazione dell'ossido di mercurio*, p. 11.

L'autore ha adoperato dell'ossido di mercurio rosso, esente di ossidulo; a questo scopo ha preparato del nitrato mercurio, con mercurio puro, ed il prodotto della scomposizione di questo pel calore, lo ha scaldato con nitrato ammonico, per trasformare un poco di ossidulo che sempre contiene.

L'ossido era introdotto in un tubo pesato, quindi se ne determinava il peso, e si metteva in comunicazione con una pompa di Geissler. Prima era stato determinato il volume 1) del pallone della pompa con un determinato segno; 2) le altre parti dell'apparato compreso il tubo; 3). il diametro del tubo barometrico della pompa. Così potevano controllarsi i dati del manometro colla bilancia, e furono ottenuti dei risultati concordanti.

Il tubo con l'ossido fu portato a diverse temperature: 1) con un bagno ad aria, la cui temperatura si manteneva costante per mezzo di un regolatore modificato di Schlösing; 2) in un bagno di mercurio e di solfo per avere le temperature di 350° e 440° e 3) in un bagno di solfo e zinco, con che regolando la fiamma colla mano, la temperatura resta mediocremente costante a 400° ed a 560°; per misurare queste alte temperature l'autore impiegò il termometro ad aria di Berthelot.

Digitized by Google

Le prime esperienze furono fatte a 105°,5 scaldando per 1 ora ed il manometro non mostrò la minima variazione. Nella seconda esperienza la temperatura fu portata a 150° dopo 1 ora vi era ossigeno, ma con tensione non misurabile; a 240° dopo un'ora di scaldamento la tensione dell'ossigeno era di 2m.m. La temperatura più elevata di 293° fu mantenuta per 2 ore; nella prima la tensione si elevò a 2 1/2 mm., nella seconda non si ebbe alcun accrescimento, in modo che il massimo della tensione è raggiunto in breve tempo: a 350° scaldando per un tempo più lungo che avanti la tensione dell'ossigeno era di 8m.m.; a 400° fu scaldato per 5 ore ed alla fine il manometro era ancora in via di aumentare, la tensione era di 16m.m. Nello zolfo bollente fu scaldato per 13 ore, la pressione era dopo 7 ore di 39mm., e nelle ultime 6 ore aumentò solo di 27mm.

Per ulteriori dettagli rimandiamo all'originale.

4. **R. Boettger e Th. Petersen**—*Sopra alcuni composti azotati dell'antrachinone,* p. 16.

Il sunto di questa memoria sarà dato nel sommario del *Journal für praktische Chemie.*

6. **R. Boettger und Th. Petersen**—*Notizia sulla nitrazione dell'antrachinone,* p. 20.

Gli autori sono riusciti a trasformare l' antrachinone in α dinitroderivato, per la sola azione dell' acido nitrico, invece di adoperare il miscuglio di acido nitrico e solforico. A questo scopo si fa bollire l'antrachinone o l'αmononitroantrachinone con un eccesso di acido nitrico fumante del p. sp. di 1,52.

6. **J. Lorscheid** — *Sul colore rosso della biacca,* p. 21.

7. **A. Emmerling** — *Sopra alcuni derivati dell'acetone,* p. 22.

L'autore a proposito della ultima nota di Henry sul monocloroacetone, dice che anch'egli stava tentando di ottenere l'alcool acetonico o piruvico ed a questo scopo aveva preparato il monobromoacetone. A questo scopo si mischia l'acetone con 2 o 3 volumi di CS_2 e vi si aggiunge, raffreddando, un poco meno della quantità calcolata di bromo; distillando il solfuro di carbonio e l'acetone rimane il monobromoderivato sotto forma di una massa fluida densa, che trattata con ossido di argento, il liquido separato dall'ossido e dal cloruro di argento, fu neutralizzato con ossido di piombo o con barite e sottoposto alla distillazione; l'acqua trasporta allora un composto neutro, che non potè isolarsi, e che comunica ad essa un sapore dolciastro e proprietà fortemente riduttrici; la soluzione cuproalcalina dà con essa già a freddo un deposito di ossidulo di rame.

Dal sale piombico rimasto, pel trattamento con H_2S fu separato un acido sciropposo, che seccato lungo tempo a 100° ha dato all'analisi numeri che conducono alla formola:

$$C_{12}O_9H_{18}=C_{12}O_3H_{16}+H_2O$$

Il sale baritico disseccato forma una specie di gomma e disseccato a 100° ha la composizione:

$$C_{12}O_7H_{13}Ba.$$

Secondo l'autore l'acido libero corrisponde ad un idrato, e il sale baritico ad una anidride di un composto $C_{12}O_8H_{16}$ che probabilmente si forma per la condensazione di 4 mol. di aldeide piruvica.

8. **W. Morgan** — *Osservazioni alla memoria di Unger sull'oltremare,* p. 24.

9. **A. Bruening** — *Preparazionne della fucsina,* p. 25.

L'autore è riuscito ad avere della fucsina in tutto identica a quella preparata con l'acido arsenico senza adoperare quest'ultima sostanza.

10. **H. Schiff**— *Acido tannico solfurato dalla floroglucina,* p. 26.

La floroglucina disidratata come il pirogallol per l'azione della quantità teoretica di acido disolforico si trasforma in un solfacido cristallizzato, il quale forma sali so-

Digitized by Google

lubilissimi con gli alcali e le terre alcaline, si colora in violetto intenso con l'acqua di barite e il cloruro ferrico e si comporta in tutto come l' acido solfogallico. Scaldato con l'ossicloruro di fosforo forma, con svolgimento di HCl e formazione di acido metafosforico, una anidride amorfa un poco colorata che lavata prima con etere anidro e scaldata poi con 1/4 di acqua a 50-60° si scioglie per la maggior parte, dando una soluzione gialla che si comporta completamente come l'acido tannico; l' acido cloridrico precipita dalla soluzione l'acido solfotannico; per precipitazioni frazionate si ottiene una parte che dà all' analisi numeri che si accordano con la formola $C_{12}H_{10}S_2O_{11}=2C6H_6SO_2-H_2O$; si formano inoltre altri prodotti.

L'acido solfotannico forma una polvere gialla solubilissima che bollita con HCl diluito assorbe gli elementi dell'acqua rigenerando l'acido solfofloroglucinico.

11. **C. Hell** — *Esperienze per ottenere l'acido metiletilacetico e sintesi di un etere etilico dell'acido suberico*, p. 28.

Nella memoria sugli acidi valerici di diversa provenienza, Erlemmeyer e l'autore considerano l'acido valerico attivo come metiletilacetico. L'autore ha ora tentato di preparare artificialmente quest' ultimo acido. A questo scopo partì dall' acido monobromobutirico ottenuto scaldando in tubi chiusi a 130-140°, l' acido butirico di fermentazione con bromo; trasformò l'acido nel suo etere etilico, liquido bollente a 171-172° sotto la pressione di 748mm. e già stato esaminato da altri, e sottomise questo all'azione del joduro di metile e dell'argento polveroso, scaldando in tubi chiusi a circa 120°; però non ottenne il risultato desiderato. Trasformò allora l'etere clorobutirico in etere jodobutirico scaldando con alcool e joduro potassico; il jodobutirato etilico così ottenuto è un liquido bollente a 190-192°; scaldato con joduro metilico e argento in tubi chiusi, reagisce esso solo e il joduro metilico non prende parte alla reazione: sottoponendo alla distillazione il liquido che si ottiene si raccoglie, come nel caso in cui si adopera il composto bromurato, un liquido bollente a 230-240°, il quale per distillazioni frazionate fornisce una sostanza bollente a 233-235°, che è dell'*etere suberico* puro. L'autore non è riuscito a saponificare quest'etere, e resta ancora a decidersi se l'acido suberico così ottenuto per sintesi sia identico o isomero a quello prodotto ossidando con acido nitrico il grasso o il sughero.

12. **A. Ladenburg** — *Le pentaclorobenzine*, p. 32.

L'autore ha ottenuto da Hofman e da Limpricht due preparati, ottenuti da Otto e da lui segnati come pentaclorobenzina, e dal punto di fusione e la determinazione del cloro ha visto che erano invece della benzina seiclorurata quasi pura.

L'autore spera di avere pure un preparato di Jungfleisch, ed insiste nella credenza che la esistenza di differenti pentaclorobenzine non sia un fatto ammessibile.

13. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del gennaro* 1873, p. 33.

14. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 37.

15. *Patenti per la Francia*, p. 39.

16. *Contro qualche cosa del "Jahresbericht" di Wagner;* p. 44.

17. **A. Fitz** — *Sulla fermentazione alcoolica per mezzo del Mucor Mucedo*, p. 48.

18. **C. Schorlemmer** — *Sull'acido enantilico*, p. 58.

L'acido ènantico ottenuto coll'aldeide enantica grezza, preparato coll'olio di ricino, coincide nel punto di ebollizione e nella cristallizzabilità a bassa temperatura con l'acido ottenuto recentemente da Franchimont.

19. **S. Grucarevic e V. Merz** — *Sintesi degli acetoni*, p. 60.

Scaldando cloruro di benzile e naftalina con ferro o zinco si svolgono torrenti di HCl, e dal prodotto della reazione può separanrsi per distillazioni frazionate e cristallizzazioni una considerevole quantità di αnaftilchinone cristallizzato e fusibile a 75°, identico a quello già ottenuto per altra via da uno degli autori con Kollarits (V. Gazz. chim. t. II, p. 224).

20. **Arno Behr e W. A. van Dorp** — *Sull'acenaftene e l'acido naftalico*, p. 60.

Digitized by Google

Per ripetute distillazioni frazionate della parte del catrame del carbon fossile bollente da 250 a 300°, gli autori sono riusciti a procurarsi una considerevole quantità di acenaftene; abbandonando in un luogo freddo le porzioni raccolte di 5 in 5° le frazioni da 265 a 280° depongono dopo certo tempo dei cristalli, che purificati dall'olio che li bagna e cristallizzati dall'alcool bollente, si fondano a 94-96° e bollono a 267-260°, e sono dell'acenaftene puro.

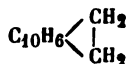
Questo idrocarburo trattato con bicromato potassico ed H_2SO_4 diluito si scioglie per la maggior parte, e filtrando rimane un residuo brunastro, che si purifica lavandolo prima con alcool e poscia sublimandolo; si ottengono così delle laminette fusibili a 266° ed ancora un poco colorate in rossatro, che si sciolgono nella potassa e per l'aggiunta di HCl danno un precipitato di aghetti bianchi anche fusibili a 266°. Questo prodotto di ossidazione dell'acenaftene è un acido bibasico $C_{12}H_8O_4$; seccato a 140-150° corrisponde alla formola $C_{12}H_6O_3$: il suo sale potassico precipitato con alcool dalla sua soluzione acquosa, forma fogliuzze madreperlacee della composizione $C_{12}H_6O_4K_2+2^1/_2H_2O$; il sale baritico è $C_{12}H_6O_4Ba+H_2O$.

Distillando il sale calcico di quest'acido con un eccesso di calce si ottiene della naftalina, d'onde si deduce per l'acido la formola:

$$C_{10}H_6{}^{COOH}_{COOH}$$

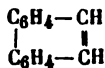
Esso è isomero all'acido naftalindicarbonico ottenuto da Darmstädter e Wichelhaus.

Gli autori terminano infine osservando che le loro esperienze messe in relazione agli altri fatti conosciuti intorno all'acenaftene rendono molto probabile che la sua struttura sia:

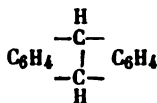
$$C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \quad | \\ \diagdown CH_2 \end{array}$$

21. **C. Graebe** — *Sul comportamento dei chinoni per lo scaldamento con la calce sodata*, p. 63.

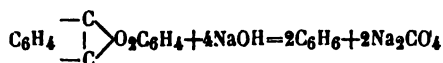
Il chinone derivano dall'isomero dell'antracene descritto dall'autore, scaldato con potassa caustica gli aveva fornito insieme a delle sostanze idrochinoniche del difenile: scaldato con la calce sodata gli ha dato ora quasi la quantità teoretica di difenile. Questo risultato ha spinto l'autore a sottomettere ad un trattamento simile i chinoni dell'antracene, crisene e pirene.

Per quanto riguarda l'isomero dell'antracene, che l'autore e Glaser da una parte e Fittig e Ostermayer dall'altra hanno estratto dal catrame, e che Fittig ha chiamato *fenantrene*, l'autore crede che la sua costituzione sia probabilmente:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ \;| \qquad \| \\ C_6H_4-CH \end{array}$$

L'*antrachinone* distillato con la calce sodata dà principalmente della benzina con piccole quantità di difenile, come avviene nella preparazione della benzina per mezzo dell'acido benzoico: questo fatto tende a provare che nell'antracene i due nuclei della benzina non sono direttamente collegati fra loro, e che la idea di van Dorp sulla struttura dell'antracene sia esatta; nel modo più semplice l'antracene si può rappresentare colla formola:

$$\begin{array}{ccc} & H & \\ & -C- & \\ C_6H_4 & | & C_6H_4 \\ & -C- & \\ & H & \end{array}$$

Digitized by Google

e la reazione sopra cennata dell'antrachinone può scriversi:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -C \\ | \\ -C \end{matrix} > O_2C_6H_4 + 4NaOH = 2C_6H_6 + 2Na_2CO_4$$

Il *crisochinone* dà un idrocarburo solido che pare abbia la composizione $C_{16}H_{12}$, e che perciò conduce ad ammettere che il crisene abbia una costituzione simile al fenantrene.

Col *pirenchinone* l'autore ha visto solamento che può ottenersi un corpo solido.

22. B. Aronheim — *Sintesi della naftalina*, p. 67.

Facendo passare il vapore del bromuro del fenilbutilene, recentemente scoperto dall'autore (V. Gazz. chim. t. III, p. 70) sopra della calce scaldata al rosso nascente, si ottiene una quantità considerevole di un distillato, che fu riconosciuto per naftalina.

La reazione si esprime nel modo seguente:

$$C_{10}H_{12}Br_2 - 2HBr - H_2 = C_{10}H_8$$

23. A. Henninger — *Corrispondenza di Parigi del 4 gennaro* 1873, p. 68.

24. R. Gerstl — *Corrispondenza di Londra del 31 gennaro*, p. 74.

H. Grimshau; *Sull'etilamile.* Tale idrocarburo ottenuto per l'azione del sodio sopra un miscuglio degli joduri di amile e etile, e bollente a 90° fu trasformato in cloruro $C_7H_{15}Cl$ (p. di eb. 140-150°); e questo scaldato con l'acetato sodico fornisce un poco di un eptilene bollente a 91° ed il corrispondente acetato, il quale per la saponificazione dà un miscuglio di alcooli che ossidati danno: un acido il cui sale di argento è $C_7H_{13}AgO_2$. ed un acetone bollente a 144°, che per ulteriore ossidazione fornisce acido baldrianico ed acetico. L'autore crede da ciò che gli alcooli cennati erano alcool isoeptilico primario, che fornisce acido isoeptilico, e metiamilcarbinol che dà l'acetone $C_7H_{14}O$ di Popoff; l'etilamile deve quindi considerarsi come dimetil-butilen metane.

Schorlemmer; *Sull'eptane del petrolio.* L'autore aveva isolato (V. Gazz. chim. t. II, p. 208) dal petrolio un idrocarburo C_7H_{16} bollente a 90°; trasformato in cloruro e trattato quindi con acetato potassico dà un eptilene bollente a 98-99°, di cui la metà solo si combina a freddo con HCl e l'altra metà a caldo; però ambo i cloruri danno poi lo stesso idrocarburo bollente a 98°. L'acetone ottenuto da questo eptilene all'ossidazione dà acido acetico solamente.

T. Carnelly; *Sopra i vanadati di tallio.* L'autore ha preparato sei vanadati di tallio differenti, in parte precipitando la soluzione di carbonato tallico con l'acido vanadico, in parte fondendo carbonato tallico con acido vanadico anidro o con uno degli altri vanadati di tallio. Ha pure preparato un ortovanadato argentico $Ag_{12}V_8O_{26}$ ed un ortovanadato sodico $Na_{12}V_4O_{16}+12H_2O$.

T. Kingzett; *Azione dell'idrogeno solforato sul cloruro sodico.* Sottoponendo il cloruro sodico fuso all'azione di una corronte di H_2S si forma sino al 15 p. % di solfuro sodico. La corrente deve essere rapida per trasportare subito l'acido cloridrico che si forma.

N. Davies; *Sopra alcune reazioni chimiche.* Aggiungendo a del solfuro di carbonio, nel quale si trova immerso un pezzo di rame, dell'ammoniaca, dopo alcuni giorni il metallo si trova ricoperto di cristalli di solfuro. Agitando una soluzione di cloruro baritico con un miscuglio di solfuro ammonico e solfuro di carbonio, si forma bisolfuro di bario. Una soluzione di ipoclorito calcico a cui si è aggiunto un poco di bromo è più vantaggiosa della soluzione semplice del sale per precipitare il cobalto dalle soluzioni in cui esso si trova mischiato al nichel.

Stenhouse; *Sugli amidoderivati dell'orcina.*

Digitized by Google

D i v e r s; *Sulla combinazione del nitrato ammonico con l' ammoniaca.* Il nitrato ammonico anidro alla pressione e temperatura ordinaria trattato con ammoniaca secca si liquefà; il rapporto in cui le due sostanze si combinano varia colla pressione e la temperatura; il liquido bollito pel raffreddamento depone cristalli di nitrato ammonico: per l'elettrolisi dà AzH_3 ed H al polo negativo, e nitrato ammonico ed azoto al posto. *(Royal Society).*

H. A. S m i t h; *Sulla fabbricazione dell'acido solforico.* L' autore è pervenuto alle seguenti conclusioni:

1) L'acido solforoso ed il nitrato reagiscono fra loro anche senza la presenza del vapore acqueo;

2) Il volume del vapore introdotto nella camera sia minore del volume sommato degli acidi solforoso e nitrico;

3) Crescendo la temperatura delle camere deve diminuirsi il volume del vapore;

4) L'attività chimica maggiore ha luogo in vicinanza alla superficie dell'olio di vitriolo che si forma. Perciò nel principio dell' operazione deve mettersi in fondo alle camere acido solforico e non acqua come suole usarsi;

5) La parte superiore delle camere funziona solo come serbatoio.

(Manchester Phil. Soc.).

A r m s t r o n g; *Sopra i derivati del βbinitrofenol.* L'autore descrive i derivati cloro, bromo e jodurati del βdinitrofenol, che si forma insieme all'αdinitrofenol, trattando con acido nitrico il mononitrofenol volatile.

I nuovi composti si ottengono per la diretta azione dei corrispondenti composti idroalogeni sul βdinitrofenol. Il jodo-βdinitrofenol può anche ottenersi col metodo di Hlasiwetz e Wesesky, cioè azione del jodio in presenza dell'ossido di mercurio.

A r m s t r o n g; *Azione del bromo in presenza del jodio sul trinitrofenol.* Si forma bromodinitrofenol, come Stenhouse aveva ottenuto: cloro in presenza del jodio, clorodinitrofenol: quest'ultimo è isomero al corpo che si ottiene clorurando l'αdinitrofenol.

A m s t r o n g; *Sui nitrojodofenoli.* L' autore crede che esista una certa regolarità tra i punti di fusione dei composti analoghi clorurati, bromurati ed jodurati.

25. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanaa,* p. 77.

26. *Elenco dei titoli dei lavori pubblicati nei recenti giornali di chimica,* p. 79.

Comprende i titoli delle memorie originali pubblicate nei seguenti periodici:

1. *Journal fuer praktische Chemie,* N° 17 e 18, 1872.
2. *Sitzingsberichte dei K. K. Akademie der Wissenschaften zu München,* 1872, fasc. 2
3. *Zeitschrift fuer analytische Chemie,* 1872, III.
4. *Polytechnisches Journal von Dingler,* 1873, I.
5. *Archives des sciences physiques et naturelles* 1873, 15 gennaro.

27. **C. Rammelsberg** — *Sopra i pesi atomici dei metalli della cerite e sopra i sali dell'ossido ceroso-cerico,* p. 84.

I due ossidi del cerio si sono rappresentati colle formole CeO e Ce_3O_4($CeO.Ce_2O_3$); già H. Rose però aveva considerato il secondo come un grado particolare di ossidazione chiamandolo ossido cerico, e Mendelejeff in seguito mutava l'atomo del cerio da 92 a $3/2$ 92 = 138, scrivendo il primo ossido Ce_2O_3, invece di CeO, e il secondo CeO_2 invece di Ce_3O_4. L'autore allo scopo di verificare questa ipotesi ha sottoposto a nuovo studio i sali di cerio, già precedentemente studiati da lui e da Zschiesche, ed è venuto al risultato che il così detto ossido ceroso-cerico non forma come tale dei sali, e perciò non può avere la formola CeO_2.

Anche per le mutazioni introdotte da Mendelejeff negli altri metalli della cerite, l'autore non trova alcun appoggio. Per maggiori dettagli rimandiamo alla memoria originale.

28. **C. Rammelsberg** — *Sulla spontanea infiammabilità dell' idrogeno fosforato dal joduro di fosfonio,* p. 88.

Digitized by Google

L'idrogeno fosforato ottenuto per l' azione della potassa sul joduro. di fosfonio è stato considerato come non spontaneamente infiammabile; l'autore, come già H. Rose, ha trovato il contrario.

29. H. Vogel — *Sulla sensibilità alla luce dei sali aloidi dell'argento*, p. 88.

30. A. Basarow — *Sulla costituzione dell'acido iperjodico*, p. 92.

A proposito dell' ultimo lavoro di Thomsen sull' acido iperjodico (V. Gazz. chim. t. III, p. 197) l'autore dice che egli non crede necessario di raddoppiare la formola $H_5I_2O_6$, e che non divide le idee della tetratomicità dell' ossigeno ammessa nella formola del Thomsen (1). Egli considera invece l' acido iperjodico come formato da un atomo di jodio settevalente, unito ad un atomo di ossigeno ed a cinque ossidrili, dei quali due solamente hanno proprietà di ossidrile acido, gli altri tre di ossidrile alcoolico. L'acido iperjodico sarebbe quindi un acido pentaatomico e bibasico e potrebbe rappresentarsi colla formola $(HO)_2IO(OH)_3$.

31. V. Meyer e C. Wurster — *Sopra i nitrocomposti della serie grassa. Quinta comunicazione*, p. 94.

Facendo agire il bromo sul composto sodico del nitroetane o sopra la sua soluzione potassica, si ottiene un olio dell'odore della cloropicrina che sottoposto alla distillazione fornisce del nitroetane inalterato, ed una parte bollente fra 140 e 160° che è un miscuglio di nitroetane mono e bibromurato.

Monobromonitroetane. Si ottiene difficilmente per distillazioni frazionate del prodotto grezzo bollente a 140-160°; è un liquido molto pesante, di un odore straordinariamente irritante e bolle a 145-148°; esso ha come il nitroetane proprietà acide, dà con la soda un composto cristallino; con l'ammoniaca alcoolica dà pure una massa cristallina; però tutti i sali così ottenuti sono sempre mischiati a del bromuro.

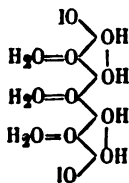
Dibromonitroetane. Questo non può ottenersi puro per distillazioni frazionate; però si isola facilmente perchè non gode più di proprietà acide e non si combina quindi con la potassa. È un liquido trasparente mobilissimo, bollente a 162-164°. La sua formola è la seguente: $CH_3—CBr_2NO_2$.

32. H. Brunner — *Studj sul rinvenimento della digitalina e dell'atropina*, p. 96.

Nelle ricerche di chimica legale nel rinvenimento della digitalina col processo di Stas-Otto, la maggior parte di essa è ottenuta come residuo resinoso dalla soluzione eterea acida, mentre una piccola parte passa nella soluzione eterea alcalina: ottenuta dall'ultima non può distinguersi dalla delfinina, la quale svaporata con l' acido fosforico o trattata coll'acido solforico e l'acqua di bromo, dà i medesimi coloramenti della digitalina: deve perciò ricorrersi alla soluzione acida, della quale però non è sempre facile ottenere le colorazioni caratteristiche.

L'autore partendo dalla idea che la digitalina come un glucoside si scompone per l'azione di H_2SO_4 in glucoso e digitalretina, ha posto in opera per la sua ricerca la reazione di Pettenkofer per le sostanze della bile: la piccola traccia di digitalina sciolta in acqua, e trattata con una soluzione diluitissima di bile, dà per l'aggiunta di un poco di H_2SO_4 e scaldamento a 70° una magnifica colorazione rossa; operando in modo che l' acido solforico non si mischi alla soluzione si ottiene in principio una zona rossa.

(1) *Questa formola, che non abbiamo dato nel sunto della memoria del Thomsen, è la seguente:*

```
          IO
            \
             >OH
 H2O=O<     |
             >OH
 H2O=O<
             >OH
 H2O=O<     |
             >OH
            /
          IO
```

Sebbene questa reazione è comune a tutti i glucosidi (l'autore ha provato l'amigdalina, la salicina, la florizina, la quercitina, l' esculina e la glicirrizina) pure nelle ricerche legali ha del valore essendo messa in relazione coll'azione filosofica.

Per l'atropina oltre all'azione sulle pupille si suole mettere a profitto nelle ricerche legali l'odore di fiore che svolge gettando l' atropina in un miscuglio di bicromato potassico o molibdato ammonico con H_2SO_4, e aggiungendo acqua dopo avere riscaldato; secondo l' autore questa reazione è molto più costante mettendo in una capsula di porcellana alcuni cristalli di acido cromico ed un poco d'atropina e scaldando sino a che comincia la riduzione.

33. **O. Lange** — *Trasformazione della glicerina in acetone*, p. 98.

Carius facendo agire il bromo sulla dicloridrina ottenne un prodotto che considerò come diclorodibromoacetone; questo prodotto sottoposto all' azione dell' idrogeno nascente svolto con zinco e l' acido solforico diluito perde tutto il bromo e fornisce dell'*acetone*; in parte dà pure del *bromuro d'isopropile* per la seguente equazione:

$$C_3H_2Cl_2Br_2O+H_{10}=C_3H_7Br+HBr+2HCl+H_2O$$

34. **O. Lange** — *Sopca un nuovo composto della composizione dell' acido cianidrico*, p. 99.

Esponendo un miscuglio di epicloridrina ed acido cianidrico anidro, contenuto in tubi chiusi all'azione della luce solare per molto tempo (3 mesi) o scaldando per 14 giorni a 40-60°, si ottiene una massa solida nera, la quale cede all'etere una nuova sostanza della composizione dell'acido cianidrico. Essa si purifica per cristallizzazione dall'acqua o dall'alcool, ed i suoi cristalli molto simili nella forma a quelli dell'acido cianurico, sono sempre di colore rosso bruno, e rosso granato per trasparenza; questi cristalli si sciolgono facilmente nell'acqua e l'alcool, più difficilmente nell' etere, la loro soluzione è neutra; scaldati con acqua si scompongono dando sostanze mucose, scaldati da soli defragano manifestando l'odore dell'acido prussico. Scaldati con acqua di barite svolgono ammoniaca e danno *glicocolla*.

L'autore considera il nuovo composto come un polimero dell'acido cianidrico, ed esprime colla equazione seguente la sua trasformazione in glicocolla:

$$C_3N_3H_3+BaH_2O_2+H_2O=C_2H_5NO_2+CBaO_3+2NH_3$$

35. **L. Meyer** — *Sulla sistematizzazione della chimica inorganica*, p. 101.

36. **H. Fudakowski** — *Studj sull'attività che l'ossigeno assume nelle lente ossidazioni*, p. 106.

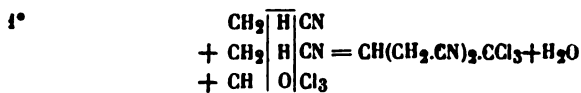
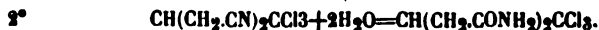
37. **H. Huebner** — *Cloral e acetonitrile*, p. 109.

L'autore aveva esaminato insieme a G. Schreiber (V. Gazz. Chim. t. I, p.) un composto che si forma per l'azione del cloral e l'acetonitrile; la formola allora attribuita a questo composto non è esatta, ma bisogna invece scriverla $CH(CH_2.CONH_2)_2CCl_3$, ammettendo che la reazione avvenga in modo simile a quella recentemente osserservata da Baeyer fra il cloral e la benzina, cioè:

1°

$$\begin{array}{rl|c|l} & CH_2 & H & CN \\ + & CH_2 & H & CN = CH(CH_2.CN)_2.CCl_3+H_2O \\ + & CH & O & Cl_3 \end{array}$$

e

2° $$CH(CH_2.CN)_2CCl3+2H_2O=CH(CH_2.CONH_2)_2CCl_3.$$

L'amide di quest'acido bibasico clorurato è il composto precedentemente descritto.

38. **A. Kekulé** — *Sull'azione dei solfocianati sull'acido benzoico*, p. 110.

Digitized by Google

Pfankuch (V. Gazz. chim. t. II, p. 469) distillando benzoato con rodanato baritico ha annunziato che oltre al benzonitrile e al tolane si formavano altri nitrili che non potè separare e che per la ebollizione con la potassa gli fornirono un nuovo acido il benzoacrilico; contemporaneamente Letts (V. Gazz. chim. t. II, p. 426) scopriva che distillando acido benzoico con cianato potassico si formava del benzonitrile in quantità abbondante. Il Kekulé, spinto dalla poca probabilità dell' esistenza di un acido della costituzione del benzacrilico, ha fatte ripetere da Williams, prima le esperienze di Letts che vennero confermate, poi quelle di Pfankuch. Però non ha potuto estrarre altro acido che il benzoico, ed inoltre tolane ed un idrocarburo fusibile a 143° che sembra identico a quello ottenuto da Kekulé e Franchimont e da Behr (V. Gazz. chim. t. III, p. 51 e 58).

Il Kekulé a fatto contemporaneamente esaminare da Purper, l'azione del solfocianato ammonico sull'acido benzoico. La reazione comincia a 150° e si compie facilmente a 170°; si svolge ossisolfuro di carbonio, NH_3, H_2S e CO_2; il residuo cede all'ammoniaca un poco di acido benzoico, ma è principalmente costituito da benzamide, la quale per cristallizzazione può ottenersi facilmente pura (gr. 41 da gr. 50 di acido benzoico).

39. **Wallach** — *Sopra l'azione del cianuro potassico sul clorale; nuovo modo di formazione dell'acido dicloracetico*, p. 114.

Aggiungendo ad una soluzione alcoolica di 1 mol. di idrato di clorale 1 mol. di cianuro potassico, ha luogo una reazione energica e si svolge dell'acido prussico: il prodotto della reazione che cristallizza in parte pel raffreddamento, per l' aggiunta di acqua dà un olio, che alla distillazione passa fra 150 e 170° per la maggior parte; esso rettificato dà un liquido bollente a 154-157 che fu riconosciuto per *dicloroacetone etilico*. La parte rimasta e bollente sopra 170°, che si scompone per ulteriore scaldamento, contiene del cianidrato di cloral ottenuto da Pinner e Bischoff e da Hagemann.

L'etere dicloracetico secco è un composto stabilè; scaldato in tubi chiusi a 150° con HCl dà cloruro d'etile ed acido dicloracetico; la potassa alcoolica lo scompone a freddo producendo una massa cristallina di cloroacetato potassico.

Per esaminare i prodotti secondarii dell' azione del cianuro potassico sull' idrato di clorale, l'autore ha svaporato a secco al b. m. l'acqua da cui si separa l' olio sopracennato; il residuo trattato con l'alcool cede del dicloroacetato potassico, il quale può aversi ben cristallizzato, mentre Müller aveva detto che questo sale critallizza difficilmente.

La formazione dell'etere bicloracetico nella reazione cennata potrebbe spiegarsi, ammettendo che nella soluzione alcoolica dell' idrato di cloral esista l' alcoolato di cloral, per mezzo della seguente reazione.

$$CCl_3.CH{}^{OK}_{OC_2H_5} + CNK = KCl + CNH + CCl_2H.CO.OC_2H_5.$$

o pure più semplicemente nel modo seguente:

$$CCl_3.COH + CNK + H_2O = CCl_2H.CO.OH + KCl + CNH$$

$$CCl_2H.COH + C_2H_6O = H_2O + CCl_2H.CO.OC_2H_5$$

Che l'acqua sia necessaria a questa reazione è provato dal fatto che il cloral anidro e il cianuro di potassio soli o in presenza dell'etere secco o della benzina non reagiscono, mentre l'idrato di clorale e il cianuro potassico reagiscono per debole scaldamento producendo infatti acido dicloroacetico, dicloroacetato potassico e KCl. L' idrato di clorale sciolto nella benzina reagisce pure energicamente col cianuro

Digitized by Google

potassico producendosi molto cianidrato di clorale; se però si aggiunge l' idrato al cianuro potassico ricoperto da benzina, si forma poco cianidrato di clorale, e la benzina filtrata lascia per lo svaporamento una sostanza insolubile nell'acqua e cristallizzata in piccoli prismi fusibili a 123-124°, che per la distillazione si scompone in clorale e cloralide (p. di fus. 112-114°), e la cui composizione corrisponde alla formola empirica $C_7H_5Cl_8O_2N$.

40. **Th. Zincke** — *Sopra una nuova serie di idrocarburi aromatici*, p. 119.

L'autore ha esaminato i prodotti secondarj della preparazione del difenilmetane; dopo che tutto questo composto è passato nella distillazione del prodotto grezzo, la temperatura innalza sino ai limiti del termometro a mercurio e passa un liquido che dopo poco tempo si rapprende in una poltiglia cristallina granulosa; questa fu trattata con pocc etere per eliminare la parte liquida ed il residuo fu spremuto. Questo prodotto solido purificato per cristallizzazioni dall' etere si fonde a 83-84°, e può separarsi, sebbene con molta difficoltà, in due diversi idrocarburi: uno fusibile a 86° e l'altro a 78°; nè l' uno nè l' altro danno composti con l' acido picrico; nella loro composizione differiscono pochissimo e l' autore crede che siano due isomeri dibenzilbenzine.

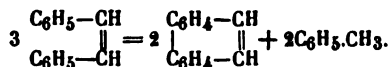
41. **Th. Zincke e Fr. Sintenis** — *Sulla fenilendiamina di Griesse e sulla bibromobenzina*, p. 123.

Gli autori avevano precedentemente accennato il sospetto che la bromonitrobenzina fusibile a 38° corrispondesse alla fenilendiamina di Griess; trasformando tale bromonitrobenzina in nitroanilina e riducendo questa ottennero, infatti il risultato previsto. La fenilendiamide si fondeva a 99°.

Gli autori accompagnano queste esperienze da alcune considerazioni sulla costituzione della fenilendiamina, per la quale Salkwoski aveva ammesso i posti 1.3. Inoltre nitrando la bibromobenzina solida hanno ottenuto un solo nitroderivato, ciò che conferma i posti 1,4 generalmente ammessi per questo composto.

42. **C. Graebe** — *Sintesi del fenantrene*, p. 125.

Della stessa guisa che la difenilammina passando per un tubo scaldato ad alta temperatura, perde 2H e fornisce del carboazol $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!NH$, lo stilbene $\begin{matrix} C_6H_5-CH \\ \| \\ C_6H_5-CH \end{matrix}$ dà il fenantrene $\begin{matrix} C_6H_4-CH \\ | \quad\;\; \| \\ C_6H_4-CH \end{matrix}$; però in quest'ultimo caso non si forma idrogeno libero, ma toluene, in modo che la reazione deve esprimersi con la seguente equazione:

$$3\begin{matrix} C_6H_5-CH \\ \| \\ C_6H_5-CH \end{matrix} = 2\begin{matrix} C_6H_4-CH \\ | \quad\;\; \| \\ C_6H_4-CH \end{matrix} + 2C_6H_5.CH_3.$$

Il dibenzile nelle stesse condizioni da pure del fenantrene, ma in minor quantità e mischiato ad altri prodotti.

43. **C. Rammelsberg** — *Sulla natura chimica della staurolite*; p. 127.

44. **A. Ladenburg** — *Esperienze per la sintesi della tirosina*, p. 129.

La tirosina è stata considerata come acido ossifenilamidopropionico $C_6H_4\left\{\begin{matrix} OH \\ C_2H_3(NH_2)CO_2H, \end{matrix}\right.$ od anche come acido etilenossiparaamidobenzoico $C_6H_4\left\{\begin{matrix} NHOC_2H_5 \\ CO_2H. \end{matrix}\right.$ L'autore ha preparato artificialmente quest' ultimo scaldando in tubi chiusi dell'acido paraamidobenzoico colla cloridrina del glicole: esso cristallizza in prismi poco solubili nell'acqua e l'alcool freddi, facilmente solubili nell'alcool bollente; si fonde a 187°. Forma composti colle basi e cogli acidi; i suoi sali metallici

Digitized by Google

sono facilmente solubili nell'acqua; fra i composti cogli acidi quello con l'acido nitrico si distingue perchè cristallizza in belle tavole. Quest'acido scaldato sopra 210° perde del CO_2, e dà una base, che probabilmente potrà ottenersi per l'azione della cloridrina del glicole sull'anilina, ed il cui solfato fu analizzato e corrisponde alla formola $(C_6H_7NC_2H_4O)_2H_2SO_4$.

45. **A. Faust** — *Sulla costituzione dei clorofenoli, dei cloronitrofenoli, e dei nitrofenoli*, p. 132.

Koerner dall'amidofenol corrispondente al nitrofenol non volatile ottenne come è noto del chinone, mentre Schmitt dalla distillazione del sale doppio platinico del diazofenol corrispondente allo stesso nitrofenol, ottenne il clorofenol ordinario bollente a 218° e che dà secondo Petersen idrochinone per la fusione con la potassa, e dal sale platinico del diazofenol corrispondente al nitrofenol volatile, ottenne un clorofenol bollente a 175-180°, che l'autore ha studiato insieme a Müller, ha ottenuto anche direttamente ed ha mostrato che fornisce pirocatechina per la fusione con la potassa. Per quanto concerne la costituzione di questi composti Petersen e Koerner, ammettono pel clorofenol bollente a 218°, corrispondente all'idrochinone e quindi per il nitrofenol non volatile, i posti 1.2 della serie orto; però l'autore non trova sufficientemente dimostrato che l'idrochinone corrisponda ai posti 1.2 ed anzi dall'esame dei cloro e nitroderivati del fenol, corrispondente ad esso, è condotto ad ammettere come più probabili i posti 1.4 per le seguenti ragioni:

1) Il para clorofenol 1.4 dà per nitrazione un solo nitroderivato 1.4.3. Per qualunque altro posto del cloro ne avrebbe dovuto dare due, come p. es. ha luogo pel metaclorofenol 1.3;

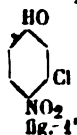
2) Il paranitrofenol 1.4 dà egualmente per la nitrazione un solo dinitrofenol, il paranitrometanitrofenol 1.4.3. Il metanitrofenol 1.3 dà invece due di nitrofenoli isomeri;

3) Ammettendo pel nitrofenol non volatile altri posti di quelli 1.4, si spiega difficilmente perchè introducendo il cloro nel dinitrofenol fusibile 114° si ottiene lo stesso clorodinitrofenol, fusibile a 110-111°, che si forma clorurando il nitrofenol non volatile (para) e nitrando poscia il nitroclorofenol così ottenuto. Ammettendo nel nitrofenol il posto para, ciò si spiega da sè; non può nascerne altro clorodinitrofenol, come mostra la figura 3; meno evidente è l'opinione, che il clorofenol bollente a 175-177° ed il corrispondente metanitrofenol sia un corpo meta 1.3, essi possono avere pure i posti 1.2; ciò che non può decidersi, ma il dubbio non si oppone alle considerazioni che possono dedursi.

Nei fin ora conosciuti cloronitro e nitrofenoli, nei quali sono sostituiti 1.2 e 3 atomi d'idrogeno si presentano solamente i posti para e meta: ortoderivati non ne sono stati ancora ottenuti.

Metacloroparanitrofenol fusibile a 110°.

HO — Cl — NO_2

fig. 1ª

È stato ottenuto:

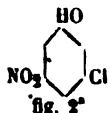
1) nitrando il metaclorofenol (Faust e Müller)

2) introducendo il cloro nel paranitrofenol (Armstrong)

3) eliminando un nitrogruppo dal metacloro-paranitrometanitrofenol (Faust)

Questi fatti non lasciano dubbio sulla sua costituzione.

Metaclorometanitrofenol fusibile a 70°.

fig. 2ª

Ottenuto nitrando il metaclorofenol, insieme al metacloroparanitrofenol precedente (Faust e Müller). Che il gruppo nitrico occupi il posto meta si deduce da ciò che il metaclorometanitrofenol 1.3.5 per ulteriore nitrazione, come il metacloroparanitrofenol 1.3.4 si trasforma in metacloroparanitrometanitrofenol 1.3.4 5 (Faust e Müller).

Il comportamento del metaclorofenol colla nitrazione corrisponde precisamente al comportamento del metanitrofenol: l'ultimo dà due dinitrofenoli isomero, dei quali

Digitized by Google

uno (fus. a 114°) è identico a quello ottenuto dal paranitrofenol ed è perciò 1.3.4: l'altro dinitrofenol (fus. a 64°) è dimetanitrofenol 1.3.5, e perciò ambo questi dinitrofenol danno per ulteriore nitrazione uno stesso trinitrofenol che come sarà visto in seguito è 1.3.4.5 (acido picrico). Questo comportamento corrisponde pure esattamente a quello dei due metacloromononitrofenol isomeri 1.3.4 e 1.3.5.

Metacloroparanitrometanitrofenol, fusibile a 110-111°.

HO / NO_2 Cl / NO_2 — fig. 3ª

È stato sopra accenato come il metacloroparanitrofenol ed il metaclorometanitrofenol si trasformino per ulteriore nitrazione in clorodinitrofenol, il quale deve perciò essere metacloroparanitrometanitrofenol 1.3.4.5: anche a questo risultato conduce il fatto che esso si produce per l' introduzione del cloro nel metanitroparanitrofenol 1.3.4. Però il clorodinitrofenol è stato pure ottenuto riducendo l'acido picrico in amidodinitrofenol, trasformando questo in diazocomposto e facendo bollire l'ultimo con acido cloridrico (Faust): il cloro entra qui in un posto meta e perciò anche l'acido picrico deve essere dimetanitroparanitrofenol 1.3 4.5 (fig. 4ª).

OH / NO_2 NO_2 / NO_2 — fig. 4ª

Petersen infine per l' azione del cloruro di jodio sull' acido picrico, insieme al metacloroparanitrometanitrofenol fusibile a 110-111°, ha ancora ottenuto piccole quantità del clorodinitrofenol di Dubois fusibile a 81° in questa reazione dovette una parte del cloro sostituire il gruppo para dell'acido picrico. Ciò posto si deduce che il cloronitrofenol fusibile a 81° è paraclorodimetanitrofenol.

Dimetacloroparanitrofenol fusibile a 123°.

HO / Cl Cl / NO_2 — fig. 5ª

È stato ottenuto per la prima volta da Seifart per l'introduzione di due atomi di cloro nel paranitrofenol; in principio si produce paranitrometaclorofenol (Armstrong). In favore dei posti meta dei due atomi di cloro parla il fatto, che esso per nitrazione circospetta cambia un atomo di cloro con un gruppo nitrico e si trasforma nel precedente metacloroparanitrometanitrofenol (Armstrong): Seifart da questo dimetacloroparanitrofenol ha ottenuto eliminando il gruppo nitrico un diclorofenol bollente a 218 220° e fusibil a 65. Questo diclorofenol è quindi dimetaclòrofenol.

Paraclorometanitrofenol fusibile a 86-87°.

OH / NO_2 / Cl — fig. 6°

Si ottiene nitrando il paraclorofenol e clorurando il metanitrofenol (Faust e Saame); la sua costituzione è perciò senza dubbio 1.4.3.

Paraclorodimetanitrofenol fusibile a 81°.

HO / NO_2 NO_2 / Cl — fig. 7ª

Si ottiene per ulteriore nitrazione del precedente paraclorometanitrofenol (Faust e Saame) e per l'azione del cloruro di jodio sull'acido picrico (Petersen).

Come è già stato precedentemente accennato dalla sua formazione dall'acido picrico non resta dubbio che sia paraclorodimetanitrofenol 1.4.3.5.

Paraclorometanitrometaclorofenol fusibile a 121-122°

HO / Cl NO_2 / Cl — fig. 8ª

Si ottiene nitrando il diclorofenol (bollente a 209-210° e fusibile a 43°, Fischer) e clorurando il paraclorometanitrofenol (Faust e Saame). Il posto meta del cloro non è provato, però si può ammettere per analogia. Il diclorofenol da cui esso è derivato sarebbe paraclorometaclorofenol.

Triclorofenol bollente a 244° e fusibile a 67-68°.

Per la costituzione di questo composto mancano i punti di partenza; probabilmente, come l'acido picrico è un dimetacloroparaclorofenol 1.3.4.5.

Digitized by Google

Ecco ora riuniti in una tavola i composti esaminati:

METADERIVATI	PUNTO DI EBOLLIZIONE	PUNTO DI FUSIONE	PARADERIVATI	PUNTO DI EBOLLIZIONE	PUNTO DI FUSIONE
Nitrofenol volatile	214°	45°	Nitrofenol non volatile	—	110°
Clorofenol	175,5-177°	liquido	Clorofenol	218°	41°
βdinitrofenol	—	64°			
Cloronitrofenol	—	70°			
Diclorofenol	218-220°	65°			

PARA E METADERIVATI	PUNTO DI EBOLLIZIONE	PUNTO DI FUSIONE
Paranitrometanitrofenol (αdinitrofenol)	—	114°
Paraclorometanitrofenol	—	86°-87°
Paranitrometaclorofenol	—	110°
Paraclorometanitrofenol?	209-210°	43°
Paraclorodimetanitrofenol	—	81°
Paranitrometaclorometanitrofenol	—	110-111°
Paranitrodimetaclorofenol	—	125°
Paranitrodimetanitrofenol (acido picrico)	—	120°
Paraclorodimetaclorofenol? (triclorofenol)	236°	67°

46. **Th. Zincke** — *Sull'azione dello zinco sopra miscugli di composti aloidi aromatici con idrocarburi aromatici*, p. 137.
47. **H. Salkowski** — *Studj sulla diretta formazione degli amidoderivati aromatici*, p. 139.
48. **H. Schiff** — *Corrispondenza di Firenze del 9 febbraro 1873*, p. 141.
49. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 10 febbraro*, p. 144.
50. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 15 febbraro*, p. 147.
51. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 150.
52. *Patenti per la Francia*, p. 152.
53. *Elenco dei titoli della memoria di chimica pubblicate nei giornali di chimica* (3-17 febbraro), p. 157.

E. Paternò.

Digitized by Google

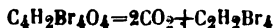
Bulletin de la Société chimique de Paris

t. XIX dal n°. 4 al n°. 6.

E. Bourgoin — *Azione del bromo sull'acido bibromosuccinico: formazione d'idruro d'etilene tetrabromurato,* p. 148-152.

L'autore prepara l'acido bibromosuccinico, scoperto da Kekulè, scaldando a 165-170° un miscuglio di gr. 10,91 di acido succinicó puro, 10cc. di bromo puro e 10cc. di acqua, e fa cristallizzare dall'acqua bollente l'acido che si deposita dentro il tubo.

Allo scopó di preparare l'acido tribromosuccinico, l'autore ha scaldato a 200° quest'acido bibromosuccinico con bromo ed acqua: ha ottenuto un poco dèl composto bromurato insieme ad una gran quantità di acido bromidrico e d'anidridecarbonica e ad alcune gocce di un olio il quale costituisce il prodotto principale, quando si mettono l'acido bibromosuccinico ed il bromo nel rapporto di una molecola del primo per quattro del secondo, riscaldando alla temperatura costante di 190°. Distillando questo liquido, passa per la più gran parte a 206°, e si ha allora un liquido incoloro, d'un odore aromatico gradevole, che lascia depositare dei cristalli quando si raffredda alcuni gradi sotto lo zero, e che all'analisi ha dato numero corrispondenti alla formola $C_2H_2Br_4$ del l'idruro d'etilene tetrabromurato. Questo corpo proviene dalla decomposizione del l'acido tetrabromosuccinico che si è dovuto formare:

$$C_4H_2Br_4O_4=2CO_2+C_2H_2Br_4$$

L'autore si propone di esaminare se questo composto è isomerico o identico col bibromuro d'etilene bibromurato che, secondo Reboul, bolle verso 200°.

Berthelot — *Sulla produzione dell'acido propionico per mezzo dell'ossido di carbonico;* p. 160-161.

Come per l'azione dell'ossido di carbonio sugli alcali si forma formiato, così per l'azione sugli alcoolati alcalini si dovrebbe formare propionato. E difatti ciò avviene; ma si ottiene solo una piccola quantità di propionato, ed il rimanente dell'ossido di carbonio dà formiato non ostante l'assenza dell'acqua; anzi l'autore ha operato su alcoolato baritico, onde assicurarsi dell'assenza dell'umidità. Questo formiato proviene dalla decomposizione dell'etilformiato che forma insieme al propionato (1).

J. G. Williams — *Sulla produzione del furfurol per l'azione del vapore sopra scaldato sul legno,* p. 162.

Scaldando sotto pressione il legno con acqua si ottiene un liquido acido che dà alla distillazione alcool metilico ed un liquido dal quale si può separare essenza di terebentina e furfurol riconoscibile facilmente. *Chemical News* t. XXVI, p. 231.

H. Struve — *Azione dell'ossigeno attivo sull'acido pirogallico,* p. 165.

Se si aggiunge acido pirogallico ad una soluzione di gomma arabica, essa si colora in giallo, e, dopo un certo tempo, si depositano cristalli gialli solubili nell'alcool e nel cloroformio e che gli alcali caustici, o i loro carbonati colorano dapprima in bleu poi in verde e finalmente in giallo.

L'autore crede che questo composto sia identico con la purpurogallina di Girard. Egli ha inoltre esaminato l'azione dell'essenza di terebentina ozonizzata sull'acido pirogallico ed anche qui ha osservato ossidazione.

Pei dettagli di tutte queste esperienze rimandiamo alla memoria originale.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXIII, p. 160-1872 n. 7.

H. Morton — *Fosforescenza dell'antracene e del crisogene;* p. 170.

(1) *Hagemann avea già ottenuto questo risultato in contradizione alle precedenti esperienze di Geuther, Wanklyn e Lieben (V. Gazz. chim. t. I,* p. 723).

Digitized by Google

L'antracene puro, illuminato dai raggi più refrangibili diviene fosforescente ed emette una luce il cui spettro è continuo. L'antracene ordinario dà un bello spettro di strie dovuto ad una piccola quantità dell'idrocarburo detto da Fritzsche *crisogene* che si distrugge esponendo la sua soluzione nella benzina calda, all'azione della luce solare.
Chemical News, t. XXVI, p. 199.

Nasse — *Sulla decomposizione delle materie albuminoidi per mezzo della barite*, p. 170 171:

Facendo bollire con barite le materie albuminoidi, una parte del loro azoto va via allo stato di ammoniaca, e l'altra parte resta alle stato di leucina. La quantità d'azoto eliminata è in generale, per rapporto all'azoto totale, da 0,19 a 0,20.

Le sintonine, prodotte per l'azione dell'acido cloridrico sulle sostanze albuminoidi abbandonano in generale meno azoto delle sostanze delle quali derivano.

Chemisches Centralblatt, t. III, p. 721

E. Schulze e Maërker — *Sui prodotti di trasformazione dell' amido colla diastasi*, p. 171.

La diastasi non trasforma tutto l'amido in glucoso, ma nelle condizioni più favorevoli, si ottiene solo la metà della quantità teoretica di quest' ultimo, l' altra metà dell'amido trasformandosi in destrina. Gli autori ammettono che questa destrina si unisce col glucoso ad equivalenti eguali, formando un composto sul quale la diastasi è senza azione.
Dingler's Polytechnisches Journal t. CCVI p. 245.

F. A. Fluckiger — *Sui cianidrati d'alcaloidi*, p. 171-172.

L'autore ha fatto le sue esperienze colla berberina, la chinina e la cinconina, ed ha trovato che i precipitati che si ottengono mischiando le soluzioni dei loro sali con una soluzione di cianuro potassico, non sono i cianidrati degli alcaloidi ma le basi libere; che dippiù gli alcaloidi stessi, trattati direttamente con acido cianidrico non si combinano.
News Jahrbuch für Pharmacie t. XXXVIII, p. 139.

Tidy e Wordman — *Ricerche sull'ammonioca della urina*, p. 173-174.

Gli autori hanno trovato che la quantità dell' ammoniaca contenuta nell' urina, la quale ammoniaca è normalmente 10 centigrammi in 24 ore, aumenta dopo il pasto e sotto l'influenza del lavoro, con l' uso d' un regime sostanziale o di sostanze acide. Essa diminuisce sensibilmente prima della morte.

Journ. de méd. de Belgique, agosto 1872.

Lièsbodart — *Azione dell'ozono sulle materie animali*, p. 174.

Dirigendo per due ore una corrente d'ozono nel siero, il liquido si scolora subito e contiene allora un'albumina bianca e assolutamente inalterata; la materia colorante del sangue è stata dunque distrutta.
Revues des cours scientifiques, 1871, n° 13.

Pétrequin ed E. Chevalier — *Composizione del cerume*, p. 174-175.

	UOMO	PORCO	VITELLO	BUE	VACCA	MONTONE	CANE	CAVALLO	MULO	ASINO
Acqua	100	101	60	28	132	103	49	39	174	125
Materia grassa	260	300	447	485	429	150	469	387	261	387
» solubile nell'alcool	380	51	79	37	67	43	124	92	217	175
» » nell'acqua	140	179	221	142	200	194	74	204	217	163
» insolubile	120	369	190	308	172	500	284	278	131	250

Gazzette Medicale, 1872.

Digitized by Google

Maragliano — *Sull'urina dei variolosi,* p. 175.

Dalle analisi fatte durante l'epidemia del 1870 a Genova, l' autore conchiude che l'assenza dei fosfati e la presenza dell'ematina, dell'urocianina, del muco-pus e dell'albumina nell'urina dei variolosi annunziano la morte, mentre che la riapparizione dei fosfati e la sparizione degli altri elementi annunziano una guarigione sicura.

Nuova Liguria medica, n° 13.

Dujardin-Beaumetz — *Dell'impiego del picratato di ammoniaca come succedaneo del solfato di chinina,* p. 175.

Il picrato d'ammoniaca, alla dose di due a quattro centigrammi per 24 ore, ha un'azione efficacissima nelle febbri intermittenti. La sua ingestione non è seguita da effetti nocivi. *Gazzette des' Hôpitaux,* 3 dicembre 1872.

Rabuteau — *Effetti fisiologici ed eliminazione della urea introdotta nell' organismo,* p. 175-176.

L'urea presa alla dose di cinque grammi, non ha prodotto effetti diuretici evidenti. La sua eliminazione, la quale avviene lentamente, si opera per l'urina e per la saliva. *Union médicale,* 30 novembre 1872.

J. Kolb — *Debole alterazione dei carboni fossili all'aria,* p. 180.

De Marsilly avea detto che certi carboni fossili per la loro esposizione all' aria subiscono una pronta perdita di gas infiammabile, e del principio grasso che fa incollare il coke. Grundmann avea pure detto che la perdita dei carboni dopo nove mesi, è del 50 p. 0/0 del loro valore come combustibile. L'autore dalle sue esperienze conchiude che l'esposizione dei carboni all'aria può cagionare una perdita, ma che questa perdita non è di grande importanza.

Comptes rendus des séances de la Société d'Encouragement, n° 19, 22 novembre 1871.

Ferd. Springmuhl — *Sopra un bleu d'antracene,* p. 181.

L'autore, nella fabbricazione industriale dell'alizarina, ha ottennto un prodotto secondario, dal quale ha ricavato una materia colorante d'un bel bleu carico, solubile nell'acqua che lascia una materia bruna.

Questa sostanza tinge in bleu la lana e la seta, ma resiste male agli alcali.

Muster-Zeitung, t. XXI, p. 316.

Graefe — *Tintura dei tessuti in bleu,* p. 181 182.

Il liquido verde bluastro che si ottiene per l'aggiunzione d'un sale ferrico al cianuro giallo, in presenza d'un ossalato alcalino, può servire come bagno di tintura pei tessuti. Vi si lasciano i tessuti in contatto per alcune ore e poi s' immergono nell'acqua addizionata d'un poco d'acido cloridrico e di protocloruro di stagno.

Chemisches Centralblatt, t. III, p. 743.

V. Kletzinsky — *Sulla siderina o cromato ferrico basico,* p. 182-183.

Aggiungendo ad una soluzione neutra di cloruro ferrico una soluzione satura bollente di bicromato potassico, e scaldando per molti tempi, si ottiene un precipitato d'un giallo di fuoco e che è un cromato ferrico basico, chiamato dall'autore siderina.

Questo cromato di ferro può servire come colore inalterabile all'aria e alla luce, e specialmete per colorare il vetro solubile.

Pharmaceutische Centralhalle t. XIII, p. 399.

E. Jacobsen — *Sui solventi dell'indaco,* p. 183.

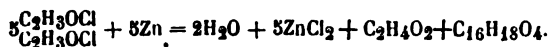
Ai solventi dell'indaco l'autore aggiunge questi altri: olio di ricino, acetone, idrato di cloral, canfora, essenze di terebentina, di copau e di lavanda, alcool amilico, cera d'api e cera di carnauba. *Chemical News,* t. XXVI, p. 234.

D. Tommasi e G. Quesneville — *Azione dello zinco sul cloruro d'acetile,* p. 204-205.

Per l'azione dello zinco sul cloruro d'acetile si ottiene una sostanza bruna che si purifica sciogliendola in alcool e precipitandola con acqua, e la quale ha dato all'a-

Digitized by Google

nalisi risultati che conducono alla formola $C_8H_9O_2$ o $C_{16}H_{18}O_4$. La reazione può esprimersi colla seguente equazione:

$$5\frac{C_2H_3OCl}{C_2H_3OCl} + 5Zn = 2H_2O + 5ZnCl_2 + C_2H_4O_2 + C_{16}H_{18}O_4.$$

Gli autori hanno dato a questa sostanza il nome di *acetilide;* essa è solubile nell'alcool etere, acido cloridrico, acido nitrico fumante ed acido acetico. Dal cloroformio si deposita in fogliette rosse.

A. Arzruni — *Sull'isomorfismo dei solfati alcalino-terrosi anidri,* p. 208.

Gli angoli dei cristalli di celestina variano spesso, e si credea che ciò dipendesse dalla presenza in essi del solfato di barite, del quale non si era costatata la presenza. L'autore dalle sue analisi conchiude che non ha trovato mai nella celestina solfati di bario ma invece un po' di solfato di calcio, d'onde egli deduce l'isomorfismo di quest'ultimo col solfato di stronzio.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. V, 1043 — 1872, n° 19.

A. Oppenheim — *Azione del fosforo sulle soluzioni metalliche alcaline,* p. 209 210.

Facendo bollire, in un apparechio a riflusso, una soluzione ammoniacale di un sale di cadmio con del fosforo, in presenza di un poco di benzina, si ottiene un precipitato nero che esplode in contatto dell'acido nitrico, che sviluppa idrogeno fosforato quando è trattato con acido cloridrico, e che finalmente calcinato in una corrente d'idrogeno lascia una sostanza cristallina delle composizione Cd_3P_2.

Il precipitato ottenuto coi sali di rame contiene rame metallico; quello col sale di nichel il sale d'un acido del fosforo, e finalmente i precipitati piombico ed argento non contengô che tracce di fosforo.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. V, p. 979, 1972, n° 18.

J. Huefner—*Ricerche sui fermenti non organizzati,* p. 225-228.

Sul principio attivo del pancreas. Si fa macerare l'organo, liberato dal sangue, e tagliato in piccoli pezzi, in alcool assoluto e poi nella glicerina. Si precipita con alcool il liquido glicerico filtrato, con che si ottiene una sostanza bianca polverulenta che si purifica sciogliendola replicate volte in glicerina e riprecipitandola con alcool.

Questa sostanza bianca, amorfa estratta dal pancreas contiene zolfo, azoto, un po' di cloruro sodico e fosfato di magnesia. Essa trasforma in poco tempo l'amido in glucoso, e digerisce la fibrina. Dippiù si comporta coi reattivi come le sostonze albuminoidi.

Osservazioni sui fermenti suscettibili di digerire la fibrina e sulla loro origine. L'autore, servendosi dello stesso processo di sopra, ha estratto dalle glandule salivari e dai pulmoni, sostanze che digeriscono la fibrina molto bene, e che hanno proprietà diastatica. Questi corpi sono tanto bianchi quanto il fermento del pancreas, principalmente se si fa uso delle glandule salivari del porco; l'autore chiama provvisortamente questa sostanza *ptialina.* Infine dal formaggio in putrefazione ha estratto un fermento analogo che digerisce la fibrina e che è dotato di potere diastatico.

Dalle analisi di questo fermento si scorge facilmente che non è una sostanza albuminoide ordinaria, e l'autore conchiude, che esso, come tutti i fermenti di composizione conosciuta. contenendo più ossigeno delle sostanze albuminoidi deriva principalmente dall'ossidzione di esse. *Journal für prak. Chemie* t. V, p. 372.

C. Knapp — *Dell'influenza dei sali di potassio sulla fermentazione alcoolica* p. 228-229.

La fermentazione del glucoso sotto l'influenza del lievito é accelerata per l'aggiunzione di una piccola quantità di sale potassico ed è rallentata per un eccesso di quest'ultimo.

I sali sodici, nelle stesse condizioni, producono un'accelerazione meno pronun-

Digitized by Google

ziata. ed esercitano già un'azione ritardatrice nella dose in cui i sali potassici agiscono d'una maniera favorevole. Il fosfato PO_4HNa_2 arresta completamente la fermentazione. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII p. 65.

W. Wenzel — *Sopra un nuovo idrocarburo, l'abietene*, p. 229-230.

L'autore ha estratto quest'idrocorburo delle terebentine essudate da un pino di California, il *Pinus sabiniana* DOUGAL. Distilla di questa essenza, detta in commercio *abietene*, e raccogliendo ciò che passa a 101°, si ottiene l'idrocarburo (del quale l'autore non dà la composizione) sotto forma di un liquido incoloro, della densità di 0, 694 a 16°.5, solubile in cinque volumi di alcool forte, e che assorbe molto cloro sviluppando acido cloridrico.

L'abietene scioglie le essenze e gli olii grassi eccetto dell'olio di ricino. ciò che permette di riconoscere le falsificazioni.

Wittstein's Vierteljahrschrift t. XXI, p. 545.
Chemisches Centralblatt t. III p. 712.

H. Hager — *Sul saggio del balsamo del Perù*, p. 230.

Agitando 2 o 3cc. di balsamo del Perù con 6 ad 8cc. d'essenza di petrolio, il miscuglio si divide pel riposo in uno strato bruno nero ed in uno strato limpido ed incoloro. Se l'essenza è falsificata questo strato è colorato e torbido.

Pharmaceutische Centralhalle t. XIII, p. 393.

Colla alla gomma-lacca, p. 231.

Si polverizza la gomma lacca e si fa bollire a bagno maria con una soluzione di carbonato ammonico: quando l'odore ammoniacale sparisce si aggiunge nuovamente una soluzione di carbonato ammonico e si fa bollire sino a che la gomma lacca formi una massa solida e spugnosa. Sciogliendo questa massa nell'acqua bollente, si ottiene un liquido, che, dopo il raffreddamente versato sopra una stoffa, sopra carte, ecc. secca rapidamente e lascia uno stato sottilissimo di gomma lacca.

Questa soluzione, essendo generalmente colorata, non può servire che per stoffe d'un colorito carico.

Moniteur de la teinture n° 22-20 novembre 1872

A. Mueller—*Metodo per determinare il valore dei colori d'anilina*, p. 234

Si disciolgono gr.0,2 di una materia colorante di qualità conosciute, in 100cc. di collodio fatto sciogliendo gr. 12 di coton polvere in 699 centimetri cubici d'etere e 350 di alcool della densità di 0,8156, e poscia si versa il liquido in un vetro, inclinato a 60°, sul quale rimane una pellicola colorata.

Per saggiare poi un colore d'anilina si scioglie gr.0,2 di esso in 50cc. di collodio, e si versa il liquido sopra una lamina di vetro inclinato anche a 60°: si paragona la pellicola colorata che si ottiene, colla pellicola precedente, e dalla quantità di collodio che si deve aggiungere per avere colori della stessa intensità, si deduce il potere colorante della sostanza rispetto al potere colorante del campione.

Moniteur scientifique, 365°—maggio 1872.

Jarosson e Muller-Pack — *Processo pel nero d'anilina*, p. 235-236.

Questo processo differisce dagli altri perchè l'ossidazione del sale d'anilina del quale la stoffa è impiegata, invece di farsi in contatto dell'aria, si fa in vasi chiusi.

Si prepara una soluzione di:

Acqua	10 litri
Acido cloridrico	10 chilogrammi
Ferro	3 »

si diluisce sino a che la sua densità sia di 12 B. vi si immergono, per due ore le sostanze da tingere le quali poi vengono lasciate in contatto dell'aria. Questi tessuti si fanno imbevere di una soluzione di:

Anilina	3 chilogrammi
Acido cloridrico	5 »

Digitized by Google

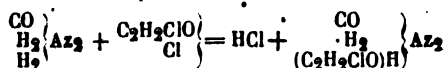
alla quale si ha aggiunto una soluzione di k2,100 di clorato potassico in k30 d'acqua bollente.

I tessuti, usciti dal bagno, sono scaldati per tre o cinque ore in vasi chiusi alla temperatura di 30 a 50°, dopo di che il nero deve essersi sviluppato.

Moniteur de la teinture n° 20-20 ottobre 1872.

Tommasi — *Sopra una combinazione dell'urea con l'acetile clorurato*, p. 243-245.

Per l'azione dell'urea sul cloruro di cloracetile puro, l'autore ha ottenuto una sostanza solida bianca che ha purificato per cristallizzazione dall'alcool; all'analisi ha dato risultati che conducono alla formola $\left.\begin{matrix}CO\\H_2\\(C_2H_2Cl)OH\end{matrix}\right\}Az_2$. La reazione si può esprimere alla seguente equazione:

$$\left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}Az_2+\left.\begin{matrix}C_2H_2ClO\\Cl\end{matrix}\right\}=HCl+\left.\begin{matrix}CO\\H_2\\(C_2H_2ClO)H\end{matrix}\right\}Az_2$$

La *cloracetilurea* così ottenuta, cristallizza in piccoli aghi incolori insolubili nell'acqua fredda e poco solubili nella bollente. A 160° comincia a scomporsi.

Per l'azione dell'idrogeno nascente sulla cloroacetilurea, l'autore ha ottenuto un composto cristallizzato, solubilissimo nell'acqua fredda, del quale continua lo studio.

L. Troost e P. Hautefeuille — *Sopra alcune reazioni dei cloruri di boro e di silicio*, p. 248-249.

Se si fa passare cloruro di boro attraverso un tubo di porcellana scaldato al rosso, si ottiene, oltre al cloruro di boro in eccesso, cloruro d'alluminio, di silicio, e nel tubo resta borato d'alluminio.

Se il tubo è verniciato si forma inoltre cloruro doppio d'alluminio e potassio.

L'allumina pura, la silice, la zircona e l'acido titanico scompongono egualmente il cloruro di boro.

Il cloruro di silicio, anche alla temperatura del rammollimento della porcellana, non ha azione nè su essa, nè sulla sua vernice Esso è pure senza azione sull'acido titanico, ma è scomposto dall'allumina pura e dalla zircona.

Comptes Rendus t. LXXV, p. 1819.

L. Caro — *Sul solfato ferroso precipitato coll'alcool e sui solfati ferroso-potassico e ferroso-ammonico*, p. 250.

Barkhausen avea detto che il solfato ferroso precipitato coll'alcool contiene meno acqua di cristallizzazione di quello cristallizzato: l'autore trova invece $7H_2O$. Inoltre ha trovato $6H_2O$ nei solfati ferroso-potassico e ferroso ammonico mentre che Rheineck gliene attribuisce solo cinque molecole.

Annalen der Chemie und Pharmacie t. CLXV, p. 29.

O. Krause — *Sull'ossicloruro di magnesio*, p. 250-251.

Facendo agire la magnesia recentemente calcinata sopra una soluzione di cloruro di magnesio, fuori il contatto dall'acido carbonico dall'aria, l'autore ha ottenuto un composto che seccato a 110°, ha la formola $MgCl_2+10MgO+14H_2O$.

Quest'ossicloruro di magnesio, allo stato umido, è distrutto dall'acido carbonico, ma quando è secco non è attaccato da esso.

Annalen der Chemie und Pharmacie t. CLXV, p. 38.

L. Kaemmerer — *Sul molibdato d'ammoniaca*, p. 251.

Abbandonando a sè stessa, in un vaso coperto con un foglio di carta, una soluzione ammoniacale di molibdato ammonico, si depositano delle croste compatte ricoperte di piccoli mammelloni, e della composizione $Mo_3O_{10}(AzH_4)_2+H_2O$.

Questo composto si scioglie nell'acqua bollente, d'onde poi si separa una polvere bianca amorfa. *Journal für praktische Chemie*, 1872, n° 16.

Digitized by Google

A. Houzeau — *Dosamento volumetrico di piccole quantità d' arsenico e d'antimonio,* p. 252-253.

Si introduce il liquido da analizzare in un apparecchio di Marsh e si fa passare il gas attraverso una soluzione titolata di nitrato d' argento acidulato con alcune gocce d'acido nitrico o acetico. L' argento restante in soluzione è titolato con una soluzione normale di cloruro sodico.

Il dosamento dell'arsenico, che è interamente trasformato in acido arsenioso, si fa precipitando l'eccesso d'argento con una soluzione di cloruro sodico, e titolando in una porzione del liquido, l'acido arsenioso col permanganato potassico, secondo il processo di Thénard.

Dopo ciò la quantità complessiva di arsenico e d'antimonio essendo data dalla quantità d'argento restato in soluzione, e l'arsenico essendo dato direttamente dalla quantità d'acido arsenioso formatosi, si avrà per differenza la quantità d'antimonio.

Comptes rendus, t. LXXV, p. 1823.

P. Pichard — *Dosamento colorimetrico del manganese nei minerali di ferro, le ghise e gli acciai,* p. 253.

Si attacca gr.0,1 di minerale con due o tre decigrammi di carbonato sodico, si aggiungono 5cc. d'acido azotico ed una goccia d' acido cloridrico; indi si scalda in tubi chiusi per disciogliere il manganese, si aggiungono 10cc. di acqua, ed ossido pulce e si fa bollire per alcuni minuti. Dopo ciò si paragonano 500cc. del liquido, con altrettanto di una soluzione tipo alla quale si aggiunge tanta acqua sino a che il suo colore sia della stessa intensità di quello della soluzione da saggiare: dalla quantità di acqua aggiunta si deduce la proporzione di manganese esistente nel minerale, per mezzo della formola $x = \frac{5V}{V_t}$ in cui V indica la soluzione saggiata e V_t il volume della soluzione tipo corrispondente a 5 milligrammi di manganese.

Comptes rendus, t. LXXV, p. 1821.

L. Possoz — *Sull'impiego dei liquidi ramici pel dosamento degli zuccheri,* p. 254.

I liquidi ramici preparati pel dosamento degli zuccheri, per l' azione dei bicarbonati alcalini danno carbonato di rame, e la soluzione restante, che contiene ancora del rame, è senza azione sullo zucchero di canna alla temperatura di 60-95° mentre che è decomposta dello zucchero invertito.

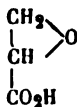
Questo liquido, privato degli alcali, non esercita azione distruttiva sullo zucchero prismatico e sullo zucchero invertito, e quindi può essere adoperato senza incorrere in quegli errori che sono stati recentemente avvisati.

Comptes rendus t. LXXV, p. 1836.

Bottinger — *Sull'acido piruvico,* p. 263.

Finckh avea detto che l' acido del sale di bario ottenuto precipitando una soluzione d'acido piruvico con acqua di barite, è dalla composizione $C_9H_{12}O_9=3(C_3H_4O_3)$. Secondo l'autore ciò non è vero, e questo sale basico trattato con CO_2, dà un sale solubile della composizione $C_6H_8O_7Ba$.

Il nuovo acido $C_6H_{10}O_7$, l'acido *idruviro*, proviene dalla fissazione di una molecola d'acqua a due d'acido piruvico, al quale, per questa reazione, l' autore assegna la seguente costituzione:

```
CH2\
|    >O
CH  /
|
CO2H
```

Deutsche chemische Gesellschaft, t. V. p. 956-1872.

G. Leuchs — *Sulla formazione accidentale del rosolato di calce,* p. 264.

Demolendo un tetto ricoperto di carta bituminosa si osservò che lo strato di malta immediatamente inferiore era colorato in rosso; la materia colorante presentò tutti i caratteri dell'acido rosolico. *Journal für praktische Chemie,* t. VI, p. 159.

Digitized by Google

Zinin — *Sull'ossilepidene e il lepidene*, p. 270-272.

Scaldando l'ossilepidene $C_{28}H_{20}O_2$ verso 340°, esso si trasforma in una massa resinosa solubile nell'etere, dalla quale si ottengono, oltre l'ossilepilene in eccesso, degli ottaedri microscopici e tavole che si possono separare per cristallizzazioni dall'alcool bollente, in cui le tavole sono più solubili degli altri cristalli: però dalla soluzione alcoolica si depositano prima le tavole, essendo che esse sono in una quantità molto più grande degli altri cristalli. Queste due sostanze sono isomere dell'ossilepidene.

Ossilepidene tabulare. Si fonde a 136°. È solubile nell'acido acetico, e lo zinco non lo riduce in questa soluzione.

Scaldato con potassa alcoolica dà un nuovo acido della composizione $C_{28}H_{22}O_3$, fusibile a 196°, alla qual temperatura perde acqua è dà nuovamente ossilepidene tabulare.

Per l'azione del percloruro di fosforo sull'ossilepidene tabulare, si ottiene l'*ossilepidene monoclorurato* $C_{28}H_{19}ClO_2$, fusibile a 185°.

Ossilepidene ottaedrico. Si fonde a 232°; la potassa alcoolica non ha azione su esso.

I tre ossilepideni sottomessi alla distillazione secca danno una sola sostanza $C_{28}H_{20}O$ isomerica col lepidene, e che cristallizza in tavole quadrilatere, fusibile a 150°.

Azione del percloruro di fosforo sul lepidene. Per l'azione del percloruro di fosforo sul lepidene si ottiene un composto dalla formola $C_{20}H_{18}Cl_2O$, che è il *lepidene biclorurato;* si fonde a 169°.

Variando le condizioni di operare, l'autore ha ottenuto, dall'azione del percloruro di fosforo sul lepidene, il composto $C_{20}H_{18}Cl_2O_2$ che è un *ossilepidene biclorurato*.

Deutsche chemische Geselschaft, t. V. 1104.

Mendel — *Sull'acido fosforico dell'urina nello stato di sanità e nelle malattie cerebrali*, p. 272-273.

L'autore ha trovato che nell'uomo sano, la quantità di acido fosforico resa è più grande nel sonno che nella veglia; e che nelle malattie cerebrali croniche, il peso dell'acido fosforico è più piccolo che negli individui sani sottomessi allo stesso genere di nutrimento e di vita.

In piccola dose, il cloral e il bromuro potassico aumentano l'eliminazione dell'acido fosforico.

Archiv für Psychiatrie und Nervenkrankheiten, von Westphal, t. III, p. 636.

Liebermeister — *Variazione quantitativa della produzione dell'acido carbonico nell'uomo*, p. 273.

L'autore ha trovato che l'eliminazione dell'acido carbonico si accresce durante lo giacimento in un bagno freddo: resta più considerevole pei venti minuti che seguono, e va al disotto della normale per qualche tempo.

Tutto ciò è d'accordo colle variazioni della temperatura del corpo, nelle stesse condizioni, come lo stesso Liebermeister avea fatto conoscere.

Deutsches Archiv für Klinische Medicine, 10° vol., settembre 1872.

Tiegel — *Sopra un'azione del sangue come fermento*, p. 273-274.

Il glicogeno del fegato e la colla d'amido si trasformano in glucoso, in contatto dei globuli sanguigni in decomposizione, alla temperatura di 39 a 40°; d'onde l'autore conchiude che nell'economia, la trasformazione del glicogene in zucchero si opera sotto l'influenza dei globuli sanguigni distrutti dai sali biliari.

Pflüger's Archiv, t. VI, p. 249.

Bérenger-Féraud e Trouette — *Composizione dell'urina nella febbre biliosa detta ematurica*, p. 274.

In questa malattia, l'urina si presenta con un colorito nerastro o brunastro che la fece rassomigliare ad un liquido sanguinolento. Gli autori hanno trovato che questa urina non contiene sangue, ma invece bilirubina, bilifucsina e acidi biliari.

Gazette des hôpitaux, 14 dicembre 1872.

Digitized by Google

Byasson — *Ricerche sull'eliminazione dei sali mercuriali*, p. 274.

Il bicloruro mercurico introdotto nello stomaco, comparisce nell' urina dopo due ore dall'ingestione, e nella saliva dopo quattro ore; una parte si trova nelle materie fecali. Nel sudore non è stato trovato.

J. de l'Anat. e de la Physiol. settembre-ottobre 1872.

Falk — *Mezzo di riconoscere la presenza del sangue*, p. 275.

Si imbeve una striscia di carta senza colla in una soluzione di guajaco al sesto, si stende sopra questa carta un sottilissimo strato di sangue diluito, dopo aver fatto evaporare l'alcool. Secondo che il sangue sarà più o meno diluito, tutta la carta diverrà bleu o si formerà soltanto un contorno bluastro che la circoscrive.

Berlin. klin. Wochenschrift, 2 dicembre 1872.

Boettger. — *Coloramento in nero della paraffina, stearina*, p. 280.

Si fonde la paraffina, la stearina, ecc. e si scalda alcuni minuti con noci dell'*Anacardium orientale* in piccoli pezzi; il grasso nero vegetale di queste noci si combina alla materia che si vuole colorare senza nuocere alla sua qualità.

Con questo processo non si diminuisce la quantità di luce prodotta.

Dingler's polytechnisces Journal, t. CCV, p. 490.

F. Kuhlman — *Ricerca del bromo e del jodio nei fosfati calcarei*, p. 280-281.

L'autore trattando industrialmente i fosfati di calce dei contorni di Montauban con acido solforico, ha osservato lo sviluppo di vapori violetti di jodio. Fremy l'avea già constatato nella fosforite del Lot.

L'autore non ha potuto constatare la presenza del bromo accanto del jodio.

Comptes rendus t. LXXV, p. 1678.

Le Chatelier e Durand-Claye — *Presenza del fosforo nelle ceneri del carbon fossile*, p. 281-282.

Gli autori hanno constatato, nelle ceneri del carbon fossile, la presenza del fosforo, la quale non bisogna essere trascurata, dal punto di vista metallurgico.

Comptes rendus de la Société d'encouragement n° 2 — 24 gennaro 1873.

Trattamento dei residui delle piriti ramose. p. 282-283.

Questo metodo, che è applicato in Inghilterra a Farow, consiste nel trattare i residui provenienti dal bruciamento delle piriti ramose per la preparazione dell' acido solforico, allo scopo di estrarne il metallo. A questi residui, che contengono ordinariamente 4 % di zolfo, si aggiunge pirite naturale sino a che lo zolfo sia il 5 %, e 7 % di sal marino; indi si arroste il miscuglio, con che il sal marino si trasforma in solfato, e il rame in cloruro. Si precipita il metallo con una corrente di idrogeno solforato, si fonde il solfuro che così si ottiene, e si tratta coi processi ordinarii.

Il solfato di sodio, che si ha come prodotto secondario, si scalda con carbone, e si fa agire nella soluzione di solfuro sodico una corrrente di CO_2, onde ottenere dell'idrogeno solforato che serve per l'opérazione sucessiva.

Comptes rendus des séances de la Société d'encouragment n° 1, gennaro 1873,
Comunicazione di Giorgio Lemoine.

M. Fileti.

Comptes Rendus de l'Academie des Sciences

1873, t. LXXVI, dal N° 5 al N° 10.

Becquerel — *Sulle pile elettrocapillari a corrente costante*, p. 245-250.

B. Renault — *Sopra alcune combinazioni fosforate di zinco e di cadmio*, p. 283-286.

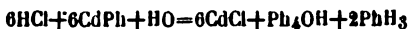
Negli *Annales de Chimie et de Physique*, 4 serie, t. IX, furono dall' A. descritti i

Digitized by Google

seguenti composti del fosforo collo zinco: Zn_3Ph compatto o cristallizzato; Zn_3Ph polveroso ed amorfo; Zn_3Ph cristallizzato; ed annunziata l'esistenza probabile di un altro composto, di colore variabile dal giallo pallido al vermiglio, e cristallizzabile in fini aghi. L'A. ha ripreso lo studio di quest'ultimo corpo, e ne ha inoltre preparato alcuni altri di cadmio e fosforo, analoghi ai precedenti.

Il composto collo zinco si ottiene assieme al Zn_3Ph, facendo arrivare i vapori di fosforo sullo zinco (od il suo ossido, o il carbonato) scaldato al rosso. Analizzato dopo ripetuti lavacri con acido cloridrico diluito, dà risultati che conducono alla formola $ZnPh$. Brucia all'aria; il calore lo scompone in fosforo e Zn_3Ph; si combina avidissimamente con l'acido nitrico, e lentamente col cloridrico ed il solforico; mischiato con nitrati, clorati, ecc. e fregato, esplode.

In quanto ai fosfuri di cadmio, è da notare che la combinazione dei vapori di fosforo col cadmio avviene con minore energia, relativamente a quella con lo zinco. L'autore ha studiato un primo fosfuro Cd_3Ph, di aspetto metallico e molto simile, per le proprietà chimiche, al corrispondente collo zinco; ed un altro $CdPh$, che puossi preparare scaldando una mescolanza di fosfato ammonico, mercurio o biossido di stagno, carbonato di cadmio e carbone. Quest' ultimo composto si avvicina molto al $ZnPh$, tanto per le proprietà fisiche, quanto per le chimiche; l'acido cloridrico bollente però l' attacca con molta energia. In questa reazione, che, tenuto conto della quantità delle sostanze che si formano, puossi interpretare con l' equazione:

$$6HCl+6CdPh+HO=6CdCl+Ph_4OH+2PhH_3$$

si forma il composto Ph_4OH, amorfo e di un bel color giallo, ed il quale sembra che differisca per qualche proprietà dal simile recentemente ottenuto da Gauthier (Vedi Gazzetta chimica, t. III, p. 165).

E. Jungfleisch—*Sulla sintesi delle sostanze organiche dotate di potere rotatorio. Produzione degli acidi tartrici destrogiro e levogiro partendo dall'etilene*, p. 286 290.

L'A. ha continuato lo studio sugli acidi tartrici e derivati (V.. Gazz. chim. t. II. p. 390 e t. III, p. 176) ed è oggi riuscito a presentarci un primo esempio di sostanze organiche preparate per sintèsi e dotate di potere rotatorio Come è noto, fu detto che questa proprietà dovesse appartenere esclusivamente alle sostanze naturali.

Preso il bibromuro di etilene, l'A. lo trasformò, seguendo precisamente le indicazioni date da Simpson, in dicianuro, e poi in acido succinico, operando nel seguente modo:

Il dicianuro colorato, avuto come residuo della distillazione della soluzione alcoolica separata dal bromuro potassico, fu allungato con cinque o sei volte il suo volume d'acqua e scaldato a bagno maria; vi si aggiunse poi, a piccole porzioni, dell'acido nitrico diluito con un egual peso d' acqua, il quale forma nitrato ammonico ed acido succinico, per la seguente equazione:

$$C_2H_4(CAz)_2+2AzO_3H+4H_2O=C_4H_6O_4+2AzO_3AzH_4;$$

si neutralizza con potassa, si prepara il succinato di piombo, e si scompone in ultimo questo col solfuro idrico.

Questo metodo, che è quello di Simpson in parte modificato, secondo l'autore è molto commodo. Partendo da 3800 gr. di bibromuro di etilene perfettamente puro, ha ottenuto 300 gr. di acido succinico puro e benissimo cristallizzato.

L'acido fu trasformato nel composto bibromurato e poi in tartrato di calce, il quale risultò identico a quello preparato con l' acido succinico del commercio, val quanto dire un miscuglio di racemato e tartrato inattivo di calce. Finalmente que-

Digitized by Google

sti sali furono trasformati negli acidi liberi, e tutto l'acido inattivo in acido racemico.

Ecco come descrive l'autore le altre operazioni fatte in seguito:

Messo da parte qualche cristallo di acido racemico così preparato, cioè per via sintetica, trasformai il resto in tartrato doppio di soda e di ammoniaca. Il liquido ha dato due specie di cristalli: gli uni, nettamente emiedrici a sinistra ed identici al tartrato sinistro, danno una soluzione dotata di potere rotatorio a sinistra; gli altri, emiedrici a dritta ed identici al tartrato dritto, danno soluzione dotata di potere rotatorio a dritta. Pesando, per esempio, gr.3,04 di questi ultimi e sciogliendoli in tanta acqua da fare 26 centimetri cubici di soluzione, si osserva al polarimetro, per una lunghezza di 2 decimetri, una deviazione di 5°,3': il potere rotatorio specifico che si ammette pel sale in quistione conduce in questo caso ad una deviazione teoretica di 6°,4'. La differenza può essere trascurata trattandosi di un primo saggio fatto con un sale una prima e sola volta cristallizzato. Checchesia, l'esperienza sopra citata ci mostra l'esistenza del potere rotatorio negli acidi tartrici sintetici.

Riassumendo, l'acido racemico ed il tartrico inattivo provenienti dall'etilene sono identici agli stessi acidi di origine naturale, e tutti e due possono generare, direttamente od indirettamente, gli acidi tartrici dritto e sinistro, simmetrici fra loro e dotati di potere rotatorio.

Is. Pierre — *Sulla densità dell'alcool assoluto rigorosamento puro,* p. 336-337.

L'autore ci ricorda che difficilmente si può avere dell'alcool ordinario interamente liberato dagli altri alcooli superiori, particolarmente dal propilico, butilico ed amilico, e ne deduce che, a rigore, la densità dell'alcool vinico puro non si conosce.

Queste considerazioni l'A. le fa a proposito degli dubbi sollevatisi, or è qualche anno, sulla esattezza della densità dell'alcool assoluto, stato impiegato come tipo nella costruzione degli alcoometri centesimali.

Rabuteau e L. Ducoudray — *Sulle proprietà tossiche dei sali di calcio,* p. 349-353.

Gli autori mostrano che anche per il calcio va la legge annunziata da uno di loro, Rabuteau, cioè che i metalli sieno tanto più tossici quanto il loro peso atomico è più elevato, o, ciò che è l'istesso, il loro calorico specifico più debole. Ed infatti dalle loro esperienze fisiologiche risulta che, un peso dato di un sale di calcio, per esempio il cloruro, injettato nella vena di una zampa di un cane, agisce sull'organismo dello animale con l'istessa forza di una quantita corrispondente di un sale potassico, la quale contenga tanto potassio, quanto è il calcio contenuto nel peso dato del sale calcico. Si noti che il peso atomico del calcio è 40, e quello del potassio 39.

F. Papillon — *Ricerche esperimentali sulle modificazioni della composizione immediata delle ossa,* p. 352-355.

L'autore ci comunica alcune altre osservazioni (V. Comptes Rendus, t. LXXI, 16 agosto 1870) sulla composizione delle ossa degli animali nutriti con alimenti ricchi di un dato sale. Risulta dalle sue esperienze che, per esempio, le ossa di un colombo nutrito per circa otto messi con grano impastato con un miscuglio di fosfato e carbonato di magnesia, e con acqua esente di sali calcarei, hanno dato alla analisi:

Calce	51,76
Magnesia	1,81

Secondo l'autore (che l'annunzia con tutta riserba) sembra che esista una relazione determinata tra la quantità di metallo capace di entrare nell'organismo animale ed il peso atomico del metallo stesso.

Champoillon — *Nuove esperienze sulle proprietà terapeutiche ed antipudride del silicato di soda* (Estratto), p. 355-356.

Il silicato di soda coagula e fa perdere l'odore al pus puzzolente; uccide

Digitized by Google

gl'infusori che a quanto sembra sono il veicole di trasmissione delle malattie dette contaggiose; protegge la superficie delle piaghe contro l'assorbimento degli agenti mefitici dell'ambiente; sana le suppurazioni; neutralizza gli elementi infettanti della difterite cutanea.

Somministrato per stillazione, benchè con attività minore di quella del permanganato potassico, nei casi di ozena disinfetta le sostanze fornite dal pituitario e ne diminuisce l'emissione; diminuisce il flusso blennorrogico cronico ed indolente; agisce contro la diarrea cronica ulcerosa indolente.

La soluzione di silicato dissecca più o meno completamente il flusso muccoso nelle affezioni caterrali dei bronchi.

Agisce benissimo contro la cistite cronica, catarrale, marciosa od emorrogica. ecc. ecc.

S. De Luca — *Ricerche chimiche sopra una produzione stalagmitica della solfatara di Pozzuoli,* p. 357-359.

L'autore ha analizzato alcuni piccoli depositi di una sostanza bianca solubili interamente nell'acqua, formatisi presso la grande fumerola della solfatara di Pozzuoli, e dovuti probabilmente alle materie fuse emanate da essa.

L'analisi ha dato:

Acido solforico (calcolato anidro)	20,7
Acido solforoso	3,6
Acido arsenioso	1,5
Allumina	7,9
Calce	6,9
Ammoniaca (AzH_4O)	5,3
Cloro	1,5
Ferro allo stato di protossido	1,4
Silice	0,8
Acqua (determinata a 100°)	27,8
Acido fosforico, magnesia, potassa, soda, ecc.	22,7
	100,0

L'autore annette un'importanza speciale alla presenza dell'acido arsenioso, allo stato di arsenito solubile, dappoichè spiega l'origine dei composti arsenicali nelle acque termominerali della solfatara istessa.

S. De Luca — *Azione della terra vulcanica della solfatara di Pozzuoli sulle malattie delle viti,* p. 359-360.

In quel di Napoli impiegano la terra sopraçitata per preservare le viti dalle malattie a cui spesso van soggette, e se ne hanno buonissimi risultati.

L'autore dà la composizione di questa terra; ne spiega l'azione; e ci dice che ha voluto pubblicare questi fatti per l'uso eventuale che può farsene nella distruzione del filossera.

J. Moutier — *Sul calore di trasformazione,* p. 365-368.

Si legga la memoria originale.

F. Hamel — *Nuova sostanza colorante rossa, estratta dall'anilina,* p. 376-377.

Se in un pallone contenente da 25 a 30 grammi di anilina si versano alcune goccie di cloruro di solfo, agitando continuamente, si ottiene dopo 5 a 10 minuti un prodotto rosso e solido, solubile nell'acido acetico, che si colora in rosso. La saluzione acetica, svaporata, lascia un prodotto nero, brillante, e solubile nell'etere, nell'alcool e nell'istesso acido acetico.

Alla soluzione fatta con uno dei notati solventi non puossi aggiungere acqua, dappoichè questa ne precipita un'altra sostanza colorante grigia.

Digitized by Google

L. C. De Coppet — *Osservazioni relative alle recenti comunicazioni di D. Gernez e G. van der Mensbrugghe sulle cause che fanno cristallizzare le soluzioni soprasature*, p. 434-436.

Di questa memoria, che riassume in parte i lavori pubblicati di recente sulla quistione, ci piace dare la traduzione. « Le coscienziose ricerche di Ch. Viollette e D. Gernez, confermate dalle esperienze di H. Baumhauer e di altri chimici, hanno condotto questi scienziati alle seguenti conclusioni: tra tutti i corpi della natura, fino al presente non se ne conosce che un solo che si abbia la proprietà di far cristallizzare le soluzioni soprasature di solfato sodico: questo corpo è il solfato di soda ordinario (sale di Glauber) idrato con 10 molecole d'acqua o efflorito (anidro); l'aria atmosferica agisce sulla soluzione soprasatura di solfato sodico solo perchè essa contiene del polviscolo cristallino di sale de Glauber.

Secondo Tomlison e van der Mensbrugghe, il polviscolo cristallino disseminato nell'aria od in sospensione nei liquidi a debole tensione non produce la solidificazione per virtù propria, ma solamente perchè i cristalluzzi sono covertiti di sostanze più o meno grasse. Ciò che dimostra, dice van der Mensbrugghe, la giustezza di questa spiegazione sta in questo, che Tomlinson ha provato direttamente che dei cristalli chimicamente puri e della stessa natura di quelli della soluzione non determinano mica la solidificazione della massa intera.

Le due esperienze di Tomlinson, sulle quali si appoggia van der Mensbrugghe, sono le seguenti:

In una prima esperienza, Tomlinson à sospeso dei cristalli chimicamente puri di solfato di magnesia ordinario a 7 molecole d' acqua nel collo di un pallone contenente una soluzione concentrata dello stesso sale e mantenuta in piena ebollizione. dopo il raffreddamento, i cristalli in sospensione poterono essere immersi nella soluzione restata soprasatura, senza che ne avessero provocata la cristallizzazione.

Ripetendo questa esperienza (nel 1869), poco dopo la sua pubblicazione, ho potuto constatare che i cristalli di solfato di magnesia ordinario, sottoposti ad una corrente di vapore a 100°, sono completamente alterati per l' azione del calore, al punto che, lungi dal provocare la cristallizzazione della soluzione soprasatura di solfato magnesiaco, essi diventano *solubili a freddo nella soluzione di già soprassatura*. Il risultato è sempre lo stesso, sia che i cristalli scaldati a 100° siano puri chimicamente ovvero coverti d'una pellicola grassa. Tomlinson, a cui ho immediatamente comunicato questo risultato, ha accolto con benevolenza la critica che io ho fatta della sua esperienza, e, più tardi, ha riconosciuto la giustezza delle mie osservazioni.

In un'altra esperienza, Tomlinson ha fatto svaporare a freddo fuori il contatto del pulviscolo atmosfarico, delle soluzioni soprasature di solfato sodico e di solfato magnesico, fino a formazione di croste cristalline alla loro superficie, ed ha osservato che malgrado il contatto di queste croste, le soluzioni restarono soprassature. Tomlinson ha commesso, senza esame, che queste croste cristalline fossero gli idrati ordinari $Na_2SO_4.10H_2O$ e $MgSO_4.7H_2O$.

Or è stato riconosciuto, da Loevel e parecchi altri chimici, che il sale che si separa da una soluzione di solvato sodico svaporata fuori il contatto della polvere dell'atmosfera non sia il sale di Glauber ordinario, ma un idrato contenente (secondo le analisi di Loevel) 7 molecole di acqua; le sue proprietà sono differenti e la sua solubilità, particolarmente, è molto più considerevole di quella del sale di Glauber.

In quanto a cristalli di solfato di magnesia che si formano nelle stesse condizioni, io ignoro che qualcuno l'abbia studiati, ma io credo poter affermare che essi non sono identici con quelli di solfato ordinario $MgSO_4.7H_2O$.

A. Colley — *Azione dell'acido azotico sull'acetocloridroso*, p. 436-438.

Facendo agire l'acido nitrico quanto più si può concentrare, sul prodotto grezzo dell'azione del cloruro di acetile sul glucoso (acetocloridroso impuro; V. Annales des

Chimie et de Phisique, 4ª serie, t. XXI, p. 366), ma liberato dall' acido acetico, soffiando nel vase contenente il prodotto e scaldando a 120°; diluendo con acqua, si precipita una polvere fina e pesante, ch'è l'acetonitroso.

Durante tutte le precedenti operazioni si deve aver cura che la temperatura non si elevi molto al disopra di zero gradi.

L'acetonitroso è solubile nell' alcool e nell' etere, dai quali solventi può aversi cristallizzato in prismi obbliqui o grandi tavole rombiche incolore; è molto solubile nell'acqua; brucia all'aria, ma non è detonante; si fonde, senza scomporsi, a 145°; devia il piano di polarizzazione a dritta. Scaldato a 100° con acqua ed alcool si saponifica, ed acquista la proprietà di ridurre il liquido di Barreswill; annerisce con gli alcali, ecc.

La soluzione acetica sviluppa ammoniaca per l'azione del ferro metallico.

Tutti questi fatti, ed i risultati delle analisi conducono alla formola:

$$C_6H_7O(C_2H_3O_2)_4NO_3$$

Le Franc — *Dell'acido atractilico*, p. 438-440. (2ª nota).

Alcune nuove reazioni hanno dimostratro all' autore che questo acido può considerarsi come il rapresentante di una nuova famiglia di acidi, contenenti i composti del genere dell'acido etilsolforico riuniti a quelli di cui l'acido benzinsolforico ne è il tipo.

Noi ci limiteremo qui a notare la seguente reazione, che l' autore dice caratteristica e comune all'atractilina, gli atractilati ed i βatractilati:

L'acido solforico concentrato scioglie queste sostanze colorandosi in giallo di oro, la quale tinta, sotto l'influenza di una leggera elevazione di temperatura, si fa rosso-porpora, e poi bleu-violacea.

P. Schuetzenberger e Ch. Risler — *Sul potere ossidante del sangue*, p. 440-442.

Gli autori si sono studiati di applicare il metodo di dosamento dell' ossigeno per mezzo dell'idrosolfito sodico (V. Gazz. chim. t. III, p. 96) alla determinazione dell'ossigeno del sangue. Inveve dell'idrosolfito acido però, lo preparano neutro ($S(NaO)_2$), che si conserva molto bene, facendo agire lo zinco sul bisolfito a 30 gradi, diluito con due volumi d'acqua, versando, dopo mezza ora, il liquido in un fiasco contenente del latte di calce, ed in ultimo filtrando e diluendo la soluzione con una quantità conveniente di acqua. Gli autori hanno potuto osservare che il sangue saturo di ossigeno, o piuttosto l'emoglobina ossidata, possiede un potere ossidante una volta e mezza maggiore di quello che gli si è attribuito sin oggi.

L. Troost e P. Hautefeuille — *Ricerche sulla dissoluzione dei gas nella ghisa, l'acciajo ed il ferro*, p. 482-485.

Gli autori descrivono alcune esperienze, dalle quali risulta che le bolle gassose che si svolgono dai metalli sopracitati fusi, quando la temperatura si va abbassando, non sono esclusivamente dovute ad un fenomeno analogo al *rochage*, ma che anzi il loro sprigionamento è spesso accompagnato da un mutamento apprezzabile nella composizione chimica dei metalli stessi.

Ch. Viollette — *Sul zuccherato di cloruro di potassio*, p. 485-486.

L'autore ha preparato cristalli molto netti e grossi del composto dello zucchero col cloruro potassico, e ne ha fatto la determinazione cristallografica. Questi cristalli appartengono al sistema del prisma obbliquo a base rombica, e presentano gli angoli caratteristici di quelli dello zucchero, coi quali sono quindi isomorfi.

L'A. ci dice che la combinazione dello zucchero col cloruro potassico non è deliquescente, e che al calore si comporta un poco diversamente dello zucchero. Egli gli dà la seguente formola:

$$C_{12}H_{10}KClO_{11}.$$

dando allo zucchero quest'altra:

$$C_{12}H_{20}O_{11}$$

E. Grimaux — *Sui punti di solidificazione dei miscugli di acqua ed acido acetico,* p. 486.

Si sa che l'aggiunzione d'acqua all'acido acetico ha per effetto di abbassarne il punto di solidificazione; si purifica l'acido acetico cristallizzabile, sottoponendolo a congelazioni successive, avendo cura di decantare la parte liquida e più ricca in acqua. Inversamente, allorquando si raffredda l'aceto, le porzioni che restano liquide sono le più ricche in acido, mentre che la parte solidificatasi è dell'acqua quasi pura. Questi fatti mostrano adunque che per l'addizione di acqua all'acido acetico cristallizzabile, si viene ad abbassarne il punto di solidificazione, ma sino ad un certo limite, al di là del quale, la nuova quantità d'acqua eleva inversamente il punto di solidificazione del miscuglio. È questo limite che l'A. ha voluto determinare.

Diamo la tavola delle osservazioni fatte:

Acqua	*Ac. ac.*	*Determinazioni*	*Acqua*	*Ac. ac.*	*Determinazioni*
7,31	92,69	+ 5°,5; + 5,0; + 5,9; + 5,4	61,68	38,32	− 14°,2; − 14,8
13,25	86,75	− 1,4; − 1,4	69,23	30,77	− 10,8; − 11,1; − 11,2; − 10,2; − 10,8; − 10,8
23,52	76,48	− 11,6; − 11,7; − 11,7	76,23	23,77	− 8,1; − 8,1; − 8,3; − 8,5; − 8,2
31,18	68,82	− 18,5; − 19,1; − 18,7; − 19,6	79,22	20,78	− 7,3; − 7,3; − 7,1; − 7,1
33,56	66,44	− 20,7; − 20,3	81,89	18,11	− 6,2; − 6,6; − 6,0
38,14	61,86	− 24,3; − 23,8	83,79	16,21	− 5,2; − 5,7; − 5,2
44,50	55,50	− 22,3			
49,38	50,62	− 19,7; − 20,1; − 19,6			
56,54	43,46	− 16,0; − 16,8			

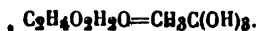
Si noti che queste cifre piuttosto che assolute sono relative, essendo, in generale, i punti di solidificazione sempre un poco superiori a quelli di fusione.

L'acido tipico col quale si prepararono i miscugli si solidificava a 14°,4; e si ammette, secondo la tavola di Rüdorff, che contenga il 1,25 p. 0/0 di acqua. Nei miscugli è stata calcolata l'acqua dell'acido.

Prendendo per ascisse le proporzioni di acqua per 100 del miscuglio, e per ordinate le temperature di solidificazione, si vede dallo assieme dei punti determinati che si possono tirare due rette, la di cui intersecazione rappresenterà il massimo di abbassamento della temperatura di solidificazione. Questo massimo corrisponde a 37 o 38 per 100 di acqua, cioè a dire al miscuglio $C_2H_4O_2+2H_2O$.

Digitized by Google

L'A. spiega il fenomeno ammettendo che avvenga un cangiamento nella natura della molecola, una combinazione molecolare; che in una parola, una molecola d'aqua sia attaccata all'idrato normale dell'acido acetico:

$$C_2H_4O_2H_2O = CH_3C(OH)_3.$$

Bidaud — *La fiamma del gas illuminante come reattivo sensibilissimo dell'acido borico*, p. 489 491.

Dirigendo la fiamma del gas illuminante, proveniente da una lampada Bunsen, sopra un cristalluccio di acido borico, o sopra una soluzione, anche diluitissima, dell'istesso acido, od anche sopra la soluzione di un borato, purchè vi si aggiunga prima qualche goccia di acido solforico, ecc. ecc., la fiamma acquista sempre quella bella colorazione verde caratteristica dell'acido borico, ed è capace di accusarne la presenza di piccolissime quantità.

P. Thenard e Arn. Thenard — *Azione degli effluvi elettrici sul miscuglio a volumi eguali di acido carbonico e protocarburo d'idrogeno*, p. 517-519.

Il miscuglio sopra citato, per l'azione degli effluvi elettrici, si trasforma interamente in un liquido vischioso e limpido, che gli autori non anno potuto esaminare, perchè in troppo piccola quantità. Inversamente, le scintille elettriche fanno aumentare il volume dell'istesso miscuglio, con deposito di carbone.

Gli autori sperano, modificando le condizioni dell'operazione, avere un prodotto molto più abbondante. Questa qui non è che una notificazione preliminare.

Dumas, che ha viste l'esperienze dei Thenard, si dice convinto che l'elettricità, sotto la forma di effluvi senza apparente calore, sembra costituisca una nuova forza, molto buona a determinare la combinazione dei gas fra loro.

L. Joulin — *Ricerche sopra le decomposizioni saline*, p. 558-562. (Estratto).

Rimandiamo il lettore alla memoria originale.

L. Troost e P. Hautefeuille — *Ricerche sulla dissoluzione dei gas nella ghisa, nell'acciajo e nel ferro*, p. 562-566.

Dall'esperienze degli autori risulta:

1. Fondendo della ghisa in un'atmosfera di idrogeno, essa è capace di sciogliere molto di questo gas, che abbandono per una diminuzione di pressione o di temperatura. Il fosforo ed il silicio modificano grandemente il fenomeno: l'idrogeno si scioglie assai meno.

2. Ripetendo la stessa esperienza in una atmosfera di ossido di carbonio, si osserva che la ghisa ne assorbe poco o niente.

Gli autori hanno fatto dell'esperienze comparative con l'acciajo ed il ferro dolce.

D. Gernez — *Nuove osservazioni relative alla pretesa azione delle lamine sottili liquide sulle soluzioni soprasature*, p. 566-569.

L. Chautard — *Modificazioni dello spettro della clorofilla per l'influenza degli alcali*, p. 570-572.

A. Houzeau e A. Renard — *Applicazione dello ozono concentrato allo studio della chimica organica: ozobenzina*, p. 572-574.

Facendo agire l'ozono concentrato sulla benzina pura, bollente ad 81°, essa si trasforma in prodotti acidi, fra i quali si trovano gli acidi formico ed acetico; nello stesso tempo si deposita un corpo solido, gelatinoso, che gli autori chiamano ozobenzina.

L'ozobenzina seccata nel vuoto, si presenta sotto forma di un corpo solido, bianco ed amorfo, eminentemente esplosivo. Abbandonata a sè stessa, si scompone facilmente trasformandosi in un liquido giallastro, sciropposo, molto ricco in acido acetico. Anche l'acqua la scompone con produzione di acido acetico, formico, di un

Digitized by Google

acido solido molto solubile, e di un composto dotato di odore molto gradevole, e senza veruna reazione acida.

Un miscuglio di etilene ed ozono detona violentemente senza il concorso della luce, del calore o dell'elettricità: basta solo operare con ozono concentrato.

Alla temperatura ordinaria, l'ozono non ha agito sull'idruro di metile.

T. L. Phipson — *Nota sull'antracenamina*, p. 574-575.

L'autore ha preparato l'antracenamina aggiungendo in abbondanza a dell'acido nitrico del commercio dell'antracene in polvere, e facendo bollire, dopo averlo ben lavato, il prodotto della reazione, con stagno ed acido cloridrico. Con questo mezzo si ha una soluzione di cloruro di stagno e di cloruro di antracenamina, dalla quale per mezzo della potassa si ottiene la antracenamina.

Quest'ultima, così preparata, è una polvere di color giallo pallido, solubile nell'alcool e riprecipitabile dall'acqua, nella quale è poco solubile. Si combina cogli acidi solforico e cloridrico, formando dei sali solubili e cristallizzabili.

L'autore le dà la formola:

$$C_{28}H_{11}Az.$$

I suoi sali acidi, anche molto diluiti, trattati con qualche cristalluccio di bicromato potassico, acquistano un bel colorito verde smeraldo!, precipitandosi contemporaneamente una polvere dell'istesso colore. Questa reazione è caratteristica.

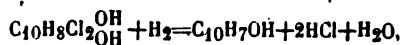
Nell'azione dell'acido nitrico sull'antracene si forma del mononitroantracene, e, quando l'acido è in eccesso e si fa bollire, si ha anche dell'ossantracene.

Trattando con acido cloridrico l'olio verde estratto per pressione dell'antracene, si ottiene egualmente una base avente proprietà e composizione assai simili a quelle dell'antracenamina.

E. Grimaux — *Derivati del tetracloruro di naftalina*, p. 575-578. (2ª nota).

L'autore ci comunica alcuni fatti relativi all'azione dell'idrogeno e degli alcali sul glicol naftilenico biclorurato recentemente da lui descritto. (V. Gazz. chim. t. II, p. 497).

1. Facendo bollire della polvere di zinco con una soluzione del glicol citato e distillando, passano, unitamente all'acqua, degli aghi bianchi e leggieri, solubili nell'acqua calda, sublimabili, fusibili a 96°, ecc., ed identici all' α-naftol $C_{10}H_7OH$. In questa reazione, che può interpetrarsi con l'equazione:

$$C_{10}H_8Cl_2{}^{OH}_{OH}+H_2=C_{10}H_7OH+2HCl+H_2O,$$

non si hanno altri prodotti secondari.

2. La potassa, l'acqua di barite, reagiscono sul glicol naftilenico, ma l'autore non ha potuto purificare il prodotto della rezione, che è una resina rossastra, friabile, fusibile sopra 100°, insolubile nell'acqua, e solubile negli alcali, la benzina, l'etere, l'alcool, dai quali solventi però non si cristallizza.

3. Scaldando a 150 per 24 ore una parte del composto $C_{10}H_8Cl_2(HO)_2$ con 20 parti di acqua, si forma in gran parte una resina nera, e la soluzione acquosa, svaporata, lascia depositare dei cristalli, che sono probabilmente del ossinaftol o idronaftolchinone:

$$C_{10}H_6(OH)_2.$$

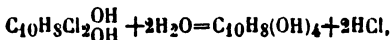
Alterabilissimo, solubile nell'acqua e nell' etere. Si scioglie pure negli alcali, nei carbonati alcalini, l'acqua di calce, di barite, però ossidandosi immediatamente e dando delle soluzioni di un rosso carico, che si scolorano per l'azione degli agenti riduttori: polvere di zinco, glucoso, ecc. e si colorano nuovamente agitate in contatto dell'aria.

Digitized by Google

La soluzione dell'ossinaftol precipita col cloruro di ferro al massimo, riduce il nitrato di argento ed il liquido cupropotassico.

L'autore avendo constatato che tutto il cloro si trasforma in acido cloridrico, spiega l'azione dell'acqua sul glicol naftidrenico per mezzo delle due equazioni:

$$C_{10}H_8Cl_2{}^{OH}_{OH} + 2H_2O = C_{10}H_8(OH)_4 + 2HCl,$$

$$C_{10}H_8(OH)_4 = C_{10}H_6(OH)_2 + 2H_2O;$$

ammettendo la formazione passeggiera del composto:

$$C_{10}H_8(OH)_4.$$

Ad. Wurtz — *Sulla densita del vapore di percloruro di fosforo*, p. 601-609.

L'A. ha determinato la densità dei vapori di percloruro di fosforo in condizioni speciali, e tali da impedire in gran parte lo sdoppiamento della molecola, ed ha avuto risultati che lo portano ad ammettere che nella molecola del percloruro tutti i cinque atomi del cloro siano legati all'atomo di fosforo, in una parola, che quest'ultimo vi funzioni da pentavalente.

Regnault. — *Osservazioni relative alla memoria precedente*, p. 609-610.

Ad. Wurtz — *Risposta a Regnault*, p. 610.

J. Armengaud — *Produzione industriale del freddo per mezzo della espansione dei gas permanenti e particolarmente dell'aria*, p. 626-628.

A. Boillot — *Sulla produzione degli effluvi elettrici e sul loro modo di azione*, p. 628-630.

L'A. descrive una disposizione di tubi che si prestano benissimo alla produzione degli effluvi elettrici. Ricordiamoci che già ci fu annunziato dall'istesso autore l'impiego utile del carbone negli apparecchi di simil genere. (V. Gazz. chim. t. II, p. 496).

L'A. ha studiato l'azione degli effluvi elettrici sui miscugli di vapori di solfo ed ossigeno, e vapori di solfo ed idrogeno. Nel primo caso ha osservato la formazione di una maggiore quantità di anidride solforica; nel secondo, la produzione di solfuro idrico, mentre prima di passare la corrente non se ne formava.

Laujorrois — *Esperienze relative alla putrefazione, la disinfettazione e la conservazione delle sostanze organiche*, p. 630. (Estratto).

L'A. ci dice che aggiungendo ad una soluzione di gelatina un centesimo di fucsina non solo può conservarsi inalterata per un tempo molto lungo, ma può anche usarsi per la conservazione delle altre sostanze. Così, per esempio, la carne si conserva benissimo allorquando si ha cura d'inviluppàrla in carta già stata immersa in una soluzione di gelatina alla fucsina.

Dell'orina, della decozione di caffè nero, addizionate di 1/40000 di violetto di anilina, esposte all'aria per un anno non si sono alterate.

H. Joulie — *Sull'assimilabilità dei fosfati*, p. 631.

L'A. indica l'ossalato ammonico e l'acido acetico, come reattivi molto utili per la classificazione dei fosfati secondo la loro più o meno tendenza a farsi assorbire.

Ch. Froté — *Della naftalina benzilata*, p. 639 640.

Dall'azione del cloruro di benzile sulla naftalina, in presenza dello zinco in polvere, l'autore ha ottenuto la naftalina benzilata, che può aversi in belli aghi bianchi insolubili nell'acqua, ma solubili nell'etere e nell'alcool, spezialmente caldo. Si fonde a 64°.

A. Oglialoro.

Digitized by Google

Archives des sciences physiques et naturelles

t. XLVI, da gennaio a marzo 1873.

A. Wuellner — *Della produzione degli spettri di differenti ordini dei gas contenuti nei tubi di Geissler,* p. 125.

A. Wuellner — *Sullo spettro a strie dell'azoto puro,* p. 144-153.

Di questo e della precedente memoria daremo in seguito un estratto.

C. Marignac — *Notizie chimiche e cristallografiche sopra qualche sale di glucina e dei metalli della cerite,* p. 193-217.

1. *Sali di glucinio. Floruri di glucinio e di potassio.* L'esistenza di questo sale fu per la prima volta dimostrata da Berzelius più tardi Awdejev ne fece l'analisi e gli attribuì la formola $2KFl,GFl_2$. Klatzo ne negò più tardi l'esistenza non sapendo, dice l'autore, a quale falsa circostanza si fosse appoggiato.

Esso non dà dei cristalli facilmente determinabili, poichè spessissimo si deposita sotto forma d' una crosta mammellonata, però si arriva ad averlo cristallizzato in cristalli lamellari, la di cui forma può essere determinata, per un lento svaporamento o per il raffreddamento di una soluzione poco concentrata. Questo sale esige 19 p. d'acqua bollente per sciogliersi e 50 p. a 20 gradi.

Si analizza decomponendolo con l'acido solforico e calcinando fortemente per scomporre il solfato di glucina e poi si leva per lavaggio il solfato di potassa.

Aggiungendo ad una soluzione del sale precedente un grande eccesso di fluoruro di glucinio si ha un altro sale doppio, che si deposita per concentrazione sotto forma di una crosta vetrosa, dura, a mammelloni cristallini, i di cui cristalli non è possibile però determinare. L'analisi di questo sale conduce alla formula GFl_2,KFl.

Fluoruri di glucinio e di sodio. Questo sale si forma facilmente mescolando i due fluoruri in proporzioni equivalenti o pure quando il fluoruro di glucinio non è in eccesso. L'autore l'ha ottenuto sotto due forme cristalline differenti spesso mescolate in una stessa cristallizzazione. La prima forma cristallina è composta di cristalli granulosi, duri, molto splendenti, e la forma apparente che hanno è quella di un prisma romboidale dritto. La seconda forma comprende cristalli prismatici, un poco più allungati dei primi e molto piccoli, appartenenti al prisma romboidale obliquo. Esso è solubile in 34 p. d'acqua bollente e in 68 a 18°. L' analisi di questo sale fu fatta decomponendolo con acido solforico, calcinando fortemente e trattandolo poi con acqua.

Dalle analisi eseguite dall' autore sopra i due sali diversamente cristallizzati esso viene condotto alla seguente formola $GFl_2,2NaFl$.

Se la soluzione dei due fluoruri contiene un grande eccesso di quello di glucinio, allora per concentrazione cristallizza un altro sale che sembra corrispondere alla formola $GFl_2,NaFl$.

Fluoruro di glucinio e d'ammonio. Questo sale ottenuto per la concentrazione d'una soluzione che racchiude i due fluoruri si presenta sotto forma di cristalli prismatici, molto splendenti, isomorfi col sale di potassa corrispondente, ed è appunto questo isomorfismo col sale di potassa corrispondente che non lascia alcun dubbio sulla sua composizione.

Riassumendo l'autore dice che le combinazioni del fluoruro di glucinio con i fluoruri alcalini non offrono alcuna relazione d'isomorfismo con alcuno dei fluoruri doppii conosciuti, e sotto tal punto di vista non vi è da poter prendere alcun argomento favorevole in rapporto all'una o all'altra delle formule attribuite alla glucina.

Digitized by Google

L'autore cercò di ottenere varii altri sali di glucinio cristallizzati, però il più delle volte ebbe risultati negativi.

L'autore per vedere di stabilire nettamente la formula della glucina riprese le esperienze di Klatzo sopra la cristallizzazione simultanea del solfato di glucina coi solfati della serie magnesiaca, che molte inesattezze di questo chimico avevano rese inutili. Però tutte le esperienze eseguite con diligenza dall'autore furono negative, dimodochè esso potè stabilire che non vi è alcun isomorfismo fra il solfato di glucinio e solfati della serie magnesiaca. Esso tentò pure di far cristallizzare l'azotato di glucina in presenza degli azotati di magnesia, lantanio e didimio, ma non ottenne che dei cristalli di questi ultimi sali con sole tracce insignificanti di glucina.

Da tutto l'insieme delle sue esperienze l'autore conchiude che non vi è che un solo fatto d'isomorfismo che sia favorevole alla formola GO cioè quello della fenachite $SiO_2,2GO$ e della Willemite $SiO_2,2ZnO$.

Si potrebbe ancora rimarcare che benchè le forme di questi due minerali derivino da due romboedri, pure presentano delle differenze notevoli.

Riassumendo, se la biatomicità del glucinio presenta molte probabilità, essa è ben lungi dall'essere dimostrata con certezza.

II. *Sopra alcuni sali di cerio, lantanio e didimio.* L'autore fu spinto a fare delle esperienze sopra l'isomorfismo dei composti di questi elementi dall'avere Mendelejeff in un suo lavoro messa in dubbio la costituzione degli ossidi di cerio, di lantanio e di didimio e l'analogia di composizione dei loro primi ossidi, invocando in suo appoggio la mancanza d'isomorfismo dei sali di questi ossidi, mentre che tale isomorfismo era già stabilito da molti fatti, come nel caso dei bromati di lantanio e didimio e dei cloruri doppii di mercurio e di questi due metalli: ora degli altri fatti presentati dall'autore in questa memoria confermano sempre più tale isomorfismo.

Solfato ceroso. L'autore aveva già attribuito a questo sale la forma d'ottaedri romboidali dritti e la formola $CeO.SO_3+3H_2O$. Però ripetendo le esperienze egli si accorse che la vera formula da attribuirsi a questo sale era diversa, e di più che eran due i sali che si formavano, cioè $3(CeO,SO_3)+8H_2O$ l'uno, e l'altro $CeO.SO_3+3Aq$. Questo sale dunque è completamente isomorfo con il solfato di lantanio a 3 equivalenti d'acqua.

Azotato lantanico: LaO,Az_2O_5+4Aq. Questo sale cristallizza facilmente in grossi cristalli incolori, molto splendenti appartenenti al sistema del prisma obliquo non simmetrico.

Azotato didimico, DiO,Az_2O_5+4Aq. Più solubile del precedente, cristallizza in grossi cristalli più difficilmente, però con un lento svaporamento qnesti si ottengono. Benchè come il primo appartenga al sistema del prisma obliquo, pure non sembra che tutte e due si possono riferire ad una stessa forma cristallina primitiva.

Azotato di cerio. L'autore ottenne questo sale in cristalli incolori molto simili a quelli dell'azotato di lantanio, ma la loro estrema deliquescenza non gli permise di determinarne la forma.

Azotato ammonico-lantanico:

$$3LaO,2Az_2H_8O,5Az_2O_5+8Aq.$$

Azotato ammonico-didimico:

$$3DiO,2Az_2H_8O,5Az_2O_5+8Aq.$$

Questi sali sono perfettamente isomorfi, i cristalli appartengono alla forma del prisma romboidale obliquo, perdono entrambi tutta la loro acqua di cristallizzazione

Digitized by Google

a 100°. Da ciò dunque che abbiamo visto l'autore conchiude che gli ossidi di questi tre metalli studiati sono perfettamente isomorfi nelle loro combinazioni.

Cloroplatinati di lantanio, di didimio e di cerio. Anche questi cloruri doppii sono isomorfi ed hanno fra di loro una grande rassomiglianza. Appartengono tutti al sistema tetragonale, il loro colorito è rosso arancio, a 100° tutti perdono la metà della loro acqua di cristallizzazione.

In una nota addizionale l'autore parla del peso atomico del lantanio da lui trovato eguale a 93, ora siccome esso era molto maggiore da quello trovato da altri volle ripetere l'esperienza più volte e trovò in media 92,5. Esso crede che tale aumento potrebbe provenire da due cause o sia 1° dalla presenza del didimio nel sale analizzato; 2° dalla presenza dei solfati indecomponibili per calcinazione.

Però l'autore credè che nessuna di queste due cause possono applicarsi al suo sale essendo questo purissimo ma che anzi forse la sua troppa purezza sia stata la causa di un tale errore, o per meglio dire l'essere stato cristallizzato più volte.

G. Tasca Lanza.

Journal fuer praktische Chemie

1872, t. VI, dal n° 17 al 20

L. Kaemmerer — *Sul molibdato ammonico*, p. 358. V. Gazzetta Chimica, t. III, p. 217.

E. v. Meyer — *Sulla natura dei gas impiegati per inalazione nei bagni dell'isola di Paderbon*, p. 360.

R. Boettger e Th. Petersen — *Sopra alcuni composti azotati dell'antrachinone*, p. 367.

αMononitroantrachinone $C_{14}H_7(NO_2)O_2$. Per preparare questo composto si scioglie a caldo l'antrachinone in 10 a 12 volte di acido nitrico della densità di 1,48 a 1,50; quindi si aggiunge acqua e si lava il precipitato che si ottiene; costituisce una polvere gialla chiara, che si sublima in piccoli aghi fusibili a 230°. Fuso con la potassa dà dell'alizarina in considerevole quantità, mentre si riproduce dell'antrachinone.

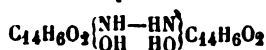
αMonoamidoantrachinone $C_{14}H_7(NH_2)O_2$. Si ottiene riducendo il composto precedente col solfidrato sodico; allo stato secco è una polvere rosso di mattone, che si può sublimare e si fonde a 256°: si scioglie poco nell'alcool e nell'etere, considerevolmente nell'etere acetico, il cloroformio, la benzina e l'acido acetico.

Nitrato di αdiazoantrachinone $C_{14}H_7N_2O_2.NO_3$. Sottoponendo una soluzione dell'amidocomposto precedente nell'etere assoluto, all'azione di una corrente di acido nitroso, si depone il nuovo composto sotto forma di una polvere gialla; è un poco solubile nell'acqua, più nell'alcool e nell'etere acetico, ed insolubile nell'etere. Scaldato con acqua si scompone e dà l'ossiantrachinone di Graebe e Liebermann, fusibile a 202°.

Comportamento dell'αmononitroantrachinone con l'acido solforico concentrato. Scaldando la soluzione di questo composto a 200° con 12 a 16 p. di H_2SO_4 inglese, si ottiene una soluzione di colore rosso bruno, da cui l'acqua precipita una polvere rossa, che si fonde per lo scaldamento, dando un sublimato di piccoli aghi rosei

Digitized by Google

fusibili a 250°. Gli autori considerano questo corpo come imidoidrossilantrachinone:

$$C_{14}H_6O_2\begin{cases}NH-HN\\OH\quad HO\end{cases}C_{14}H_6O_2$$

W. Heintz — *Sulle cause della coaugulazione della caseina del latte col gaglio e sulla così detta reazione anfotera*, p. 374.

P. Griess — *Sulla formazione dell'acido metanitrobenzoico nella nitrazione dell'acido benzoico*, p. 384.

L'autore da circa 5 anni aveva comunicato per lettera ad Huebner che nella riduzione dell'acido nitrobenzoico, preparato col metodo di Gerland, insieme all'acido amidobenzoico si formava un poco del suo isomero acido antranilico. L'autore è ora riuscito ad isolare questo nuovo acido nitrobenzoico, identico a quello recentemente preparato da Beilstein e Kuhlberg, dai prodotti dell'azione dell'acido nitrico sull'a-l'acido benzoico, fondandosi principalmente sulla diversa solubilità dei sali baritici dell'acido ortonitrobenzoico e dell'acido metanitrobenzoido.

E. v. Meyer — *Ricerche sopra i gas racchiusi in alcuni carboni*, p. 389.

C. Schumann — *Sulla determinazione dell'acido fosforico*, p. 416.

F. Salamon — *Sull'etere solfocarbonico*, p. 433. V. Gazz. chim. t. II, p. 458.

E. Wiedemann — *Sopra gli indici di rifrazione dei prodotti di sostituzione solfurati dell'etere carbonico*, p. 453.

I prodotti adoperati in queste determinazioni erano quelli preparati da Salamon; i risultati ottenuti furono i seguenti alla temperatura di 18°,2.

		Li	Na	Tl
I.	$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$	1,3837	1,3858	1,3876
II.	$CO\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$	1,4479	1,4513	1,4544
III.	$CO\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$	1,5168	1,5237	1,5287
IV.	$CS\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$	1,4563	1,4601	1,4632
V.	$CS\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$	1,5304	1,5370	1,5431
VI	$CS\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}$	1,6105	1,6210	

Si deduce quindi:

1) In tutti i casi l'indice di rifrazione cresce se invece di un atomo di ossigeno se ne sostituisce uno di solfo, e tanto più quanto maggiore è la quantità di solfo contenuta nel composto.

2) Fra i corrispondenti composti gl'indici di rifrazione sono maggiori in quelli contenente il CS come radicale, che in quelli contenenti il CO.

3) Egualmente cresce l'indice di rifrazione se lo zolfo oltre ad entrare nel radicale invece dell'ossigeno entra nel composto per un primo e per un secondo atomo, nel primo caso meno che nel secondo.

4) I corpi isomeri II e IV e III e V hanno indice di rifrazione diverso e lo hanno maggiore quelli che contengono il solfo nel radicale.

R. Schneider — *Sul comportamento di alcuni alcaloidi con lo zucchero e l'acido solforico*, p. 455. V. Gazz. chim. t. III, p. 85.

R. Boettger e Th. Petersen — *Sulla nitrazione dell'antrachinone*, p. 461. V. Gazz. chim. t. III, p. 200.

H. Kolbe — *Sguardo chimico all'anno 1872*, p. 461.

E. Paternò.

Digitized by Google

Journal fuer praktische Chemie

1873, t. VII, N. 1.

Clemente Winkler — *Sopra la costituzione di alcuni nuovi minerali di Uranio*, p. 1-14.

Nel 1871 furono trovati presso Schneeberg alcuni nuovi minerali di uranio, che furono dal punto di vista mineralogico determinati dal prof. Weisbach di Freisberg; mentre il Dottor Winkler ne intraprese lo studio chimico. I costituenti principali di questi minerali sono: acqua, ossidi d'uranio, di bismuto, di rame, e di calcio; acidi arsenicico, fosforico, e silicico; non che quantità non grandi di ossido di cobalto di carbonato di calcio, di ossido ferrico (ocra), e di quarzo.

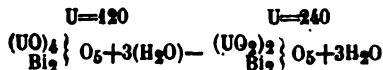
Il peso atomico dell'uranio è 120, ma secondo la proposta di Mendelejeff dovrebbe essere raddoppiato: perciò il dottor Winkler ha creduto di dare le formole di ogni minerale secondo i due valori del simbolo U. Così, a modo d'esempio, le formole degli ossidi di uranio sono le seguenti:

	U=120	U=240
Ossidulo d'uranio	UO	UO_2
Ossidi d'uranio, oppure ossido d'uranile	$U_2O_3=(U_2O_2)O$	$UO_3=(UO_2)O$

Uranosferite. Ammassi semisferici di color mattone, che col riscaldamento si dividono in cristalli aghiformi bruni e lucenti. Tali cristalli sottoposti all'analisi hanno dato i risultati seguenti:

	Cristalli puri	Cristalli un po' impuri
Ossido d'uranio	50,88	43,79
» di bismuto	44,34	38,39
Acqua	4,75	4,84
Ossido di cobalto		4,22
» ferro		2,75
Carbonato di calcio		1,15
Acido arsenico		1,82
Quarzo		1,05
	99,97	98,01

Tralasciando i costituenti accidentali l'A. ha dedotto le seguenti formole tipiche:

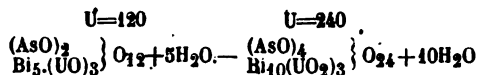
$$\underset{U=120}{\left.\begin{matrix}(UO)_4\\Bi_2\end{matrix}\right\} O_5+3(H_2O)} - \underset{U=240}{\left.\begin{matrix}(UO_2)_2\\Bi_2\end{matrix}\right\} O_5+3H_2O}$$

Walpurgina. I cristalli di questo minerale col riscaldamento divengono bruni, e poi

Digitized by Google

restano gialli aranciati scuri: trattati con acido azotico danno un residuo di arseniàto di bismuto.

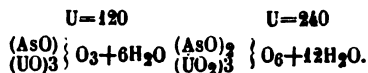
	Trovato I	Trovato II	Calcolato
Bi_2O_3	61,43	59,34	60,67
U_2O_3	20,29	20,54	22,59
As_2O_5	11,88	13,03	12,03
H_2O	4,32	4,65	4,71
	97,92	97,56	100,00

Indi le formole seguenti:

$$\underset{U=120}{\left.\begin{matrix}(AsO)_2\\ Bi_5.(UO)_3\end{matrix}\right\} O_{12}+5H_2O} \;—\; \underset{U=240}{\left.\begin{matrix}(AsO)_4\\ Bi_{10}(UO_2)_3\end{matrix}\right\} O_{24}+10H_2O}$$

Trögerite. I cristalli gialli di questo minerale esposti al calore perdono acqua, e divengono giallo bruni, e molto lucidi: raffredandosi ritornano gialli. Di tre campioni analizzati; due contenevano piccole quantità di ossidi di bismuto, di rame e di cobalto, non che di quarzo; il terzo invece era unicamente costituito di:

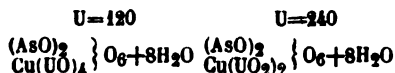
Ossido di uranio	63,76
Acido arsenicico	19,64
Acqua	14,81
	98,21

Le quali cifre combinano con le formule:

$$\underset{U=120}{\left.\begin{matrix}(AsO)\\ (UO)3\end{matrix}\right\} O_3+6H_2O} \quad \underset{U=240}{\left.\begin{matrix}(AsO)_2\\ (UO_2)3\end{matrix}\right\} O_6+12H_2O.}$$

Zeunerite. Questo minerale dapprima creduto un fosfato si trovò composto di:

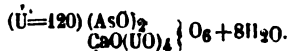
Ossido di rame	7,49
» di uranio	55,86
Acido arsenico	20,94
Acqua	15,68

Quindi gli si è attribuita la seguente formola:

$$\underset{U=120}{\left.\begin{matrix}(AsO)_2\\ Cu(UO)_4\end{matrix}\right\} O_6+8H_2O} \quad \underset{U=240}{\left.\begin{matrix}(AsO)_2\\ Cu(UO_2)_2\end{matrix}\right\} O_6+8H_2O}$$

In seguito a tale risultamento l'autore sottopose all'analisi la *Kupferuranite* e trovò una porzione di acido fosforico sostituito da acido arsenicico (da 3,10 a 3,24 p. 0/0 di As_2O_5).

Digitized by Google

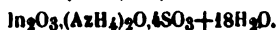
Uranospinite. Questo minerale verde è arseniato di calce e di uranio idrato, e deve rappresentarsi colla formola:

$$(U=120)\ \begin{matrix}(AsO)_2\\ CaO(UO)_4\end{matrix}\Big\}O_6+8H_2O.$$

Per la composizione chimica corrisponde alla calcouranite di Falkenstein che l'A. trovò priva di arsenico.

Infine furono intraprese da Winckler delle ricerche per riprodurre artificialmente la zeunerite e l'uranospinite: e difatto aggiungendo ad una soluzione di arseniato di rame in un caso, di arseniato di calcio in un altro, del nitrato di uranio ottenne la formazione di cristalli che per le proprietà fisiche come per la composizione rassomigliavano benissimo i due minerali sopra indicati.

C. Roessler — *Contribuzione per la storia dell'indio*, p. 14-19.

Evaporando a b. m. una soluzione di solfato d'indio mista a proporzione equivalente di soluzione di solfato d'ammonio, col raffreddamento del liquido Roessler ottenne cristalli ottaedrici trasparenti, che rispondevano alla formola

$$In_2O_3.(AzH_4)_2O.4SO_3+18H_2O.$$

L'autore però si accorse che i cristalli di questo nuovo allume fondevano a mite temperatura, e che perdevano acqua solamente triturando; quindi cercò di scegliere i cristalli meglio conservati, ed in essi trovò come negli allumi ordinari $24H_2O$. L'allume d'indio, infatti, fonde a 36°; ma la fusione non è completa, e col microscopio si riesce a distinguere nella massa semifluida dei cristalli ottaedrici di allume con $24H_2O$ e dei prismi monoclini di un sale che contiene meno quantità di acqua di cristallizzazione dell'allume stesso.

I cristalli dell'allume d'indio triturati in un mortajo invece di una polvere danno una poltiglia per l'acqua che da essi si separa: nullameno non sono efflorescenti. Una parte di acqua a 16° scioglie un doppio peso di sale; a 30 o circa 4 volte il proprio peso: il soluto ha reazione molto acida, e coll'ebollizione lascia deporre della polvere bianca, facendo cristallizzare il nuovo allume a 36° C. si ottiene un sale con $8H_2O$.

Anche i solfati di potassa e di sodio col solfato d'indio danno doppj solfati $8H_2O$, che cristallizzano in forme simili a quelle dei glucosio: dippiù le loro soluzioni coll'ebollizione danno origine a precipitati cristallini di solfati doppi con poca acqua di cristallizzazione. Roessler ne ha analizzato uno che rappresenta colla formola $3In_2O_3.K_2O.4SO_3+6H_2O$; questo ritiene l'acqua con una certa tenacità, e la lascia solamente ad una temperatura prossima a quella alla quale comincia a perdere acido solforico.

La esistenza e la composizione dell'allume di indio, prova che la formola del suo ossido è In_2O_3, e comprova la correzione da Bunsen (in seguito alla determinazione del calore specifico) proposta al peso atomico generalmente ammesso per questo metallo.

R. Fresenius — *Analisi dell'acqua della fonte di acciajo (Stahlbrunnen) presso Homburg;* p. 20-26.

Quest'acqua appartiene al grande gruppo delle clorosaline; e contiene bromo, sodio, litio, manganese, traccie di cobalto, nichelio, e di molti altri costituenti. L'analisi di quest'acqua è stata eseguita con tutta quella bravura, che è propria del principe dei moderni analizzatori.

E. Reichardt — *Come deve qualificarsi una buona acqua potabile*, p. 26-37.

Digitized by Google

il caso di una piccola città di Baviera nella quale di 1880 abitanti in due mesi (1870) 215 furono colpiti da dissenteria, e 51 perirono, obbligò le autorità locali ad occuparsi della natura delle acque potabili usate: e difatti l' analisi mostrò che non erano troppo buone. Il sig. Reichardt in seguito a ciò cercava di definire, quali debbono essere le principali qualità di una buona acqua potabile; e quanto alla composizione chimica stabilisce, fondandosi sulle resultanze conseguite nello studio delle acque di Vienna e di Brusselles, che i limiti tra i quali può oscillare la quantità delle materie disciolte di una buona acqua potabile sono i seguenti in 100,000 parti di acqua:

Residuo dell'evaporazione	*Sostanze organiche*	*Acido azotico*	*Cloro*	*Acido solforico*	*Durezza*
10—50,0	1—5,0	0,4	0,2—0,8	0,2—6,3	18° C.

L' A. passava quindi a considerare l' influenza che può avere sulla composizione delle acque la natura delle formazioni geologiche dominanti nei diversi paesi. Ricordava come debba aversi riguardo alle qualità organolettiche delle acque, e come una acqua non possa dirsi pura, se come è assolutamente garentita dalla infiltrazione delle acque di scolo. Infine stabiliva, o per meglio dire confermava, che l'acqua di fiume, anche filtrata non è da considerarsi come buona acqua potabile. Di che trovava le prove nelle resultenze dell'analisi chimica dell'acqua dell'Elba fatte nel mese di ottobre del 1870 ad Amburgo ed a Marburgo; resultanze, che ci piace di riportare:

In 100,000 p. acqua

	Residuo a 100°	Sost. org.	Az_2O_5	Cl	SO_3	CaO	MgO	Durez.
	—	—	—	—	—	—	—	—
1 Acqua dell'Elba raccolte in Magdeburgo	26	3,45	0,14	3,83	4,80	5,6	1,6	7,8
2 id. in Amburgo	27	17,45	traccie	1,97	2,40	6,7	0,63	7,7
3 id. filtrata e condotta in Amburgo	22,5	8,0		1,83	2,75	5,04	0,73	6,1
Buona acqua potabile	(10—50)	(1—5)	(0,4)	(0,20,8)	(0,2—6,3	—	—	18

Carlo Aéby — *Sulle metamorfosi delle ossa*, p. 37-44.

L'Aut. considera il fosfato delle ossa come la sostanza da cui deriva la fosforite, che esiste in grande quantità in natura.

Egli ha già cercato di dimostrare (V Gazz. chim. t. III, p. 86) che nelle ossa esiste carbonato di calce ed acqua basica: or aggiunge che il fluoro elimina dalla complessa combinazione fosforata delle ossa quantità proporzionali di CO_2, senza alterare la proporzione tra la calce e l'acido fosforico. Quindi il fosfato di calce naturale che contiene fluoruro calcico si forma per sostituzione e non per semplice addizione; ed infatti in alcune ossa fossili si è trovato 4 1/2 p 0/0 di $CaFl_2$, mentre invariata si trovò la proporzione tra la calce e l'acido fosforico.

Nello smalto dei denti si trova del fluoro, ma non mai in grande quantità; di più ivi il composto del fluoro è semplicemente mescolato coll'ortofosfato di calcio.

Lo smalto dei denti a contatto del bicarbonato ferroso si trasforma in vivianite, l'avorio (del dente) e le ossa nelle stesse circostanze si incrostano di carbonato ferroso, con assorbimento di fluoro. Presso le costruzioni lacustri si osserva di frequente come ben diversamente si comporti il carbonato ferroso collo smalto e coll'avorio dei denti, e ciò dipende dalla diversa composizione del fosfato che esiste

Digitized by Google

nelle due diverse parti dei denti. In prova di ciò l'A. registra le resultanze dell'analisi dei denti di un bove:

	Smalto	Avorio dei denti
Sostanze organiche	3,60 %	27,70
{ $3CaO,PhO_5$ (1)	93,35	91,32
{ CaO	0,86	5,27
CaO,CO_2	4,80	1,61
MgO,CO_2	0,78	0,75
Fe_2O_3	0,09	0,10
CaO,SO_3	0,14	0,09
	99,99	99,14

(1) Simboli antichi

Le materie organiche nelle metamorfosi accennate hanno un ufficio importante, in specie la loro scomposizione è accompagnata dall'aumento del fluoro; e mano mano che nel fosfato cresce la dose di questo ultimo elemento, anche la quantità del manganese e del ferro si fa maggiore. I carbonati dei due metalli poi contribuiscono all'eliminazione del carbonato di calcio e di magnesia delle ossa: ma specialmente diminuisce la quantità del secondo carbonato terroso, perchè più solubile nell'acqua satura di CO_2 del carbonato di calcio. Facendo digerire lungamente la cenere d'ossa lavata con acqua satura di CO_2, filtrando ed evaporando, l'A. ottenne un residuo in cui si conteneva 26,90 di acido fosforico; 36,29 di calce; e magnesia 10,71, acido carbonico 17,84 acqua 8,03. Cioè, in questo residuo la calce stava alla magnesia come 3,5 : 1, mentre nella cenere d'ossa stava come 40 : 1. Per la qual cosa, facile ora è spiegare la causa della piccola quantità di magnesia che contengono le ossa delle costruzioni lacustri.

Egli è infine assai naturale lo ammettete che le metamorfosi che subiscono le ossa nell'interno della terra è da attribuirsi principalmente a lentissimi fenomeni di diffusioni, che avvengono tra il tessuto osseo e le sostanze che gli stessi appresso mercè l'intermedio dell'acqua.

F. v. Kobell—*Sopra la nuova Montebrasite di Descloizeaux (Ebronite)*, p. 45-48.

Il fluofosfato di Montebras fu da Descloizeaux giudicato una specie distinta (Montebrasite); ma poi venne riconosciuto come identico all'Amblygonite. In seguito si trovò un minerale consimile in Montebras, che dell'amblygionite di Hebron differiva perchè contiene 4 p. % di acqua; mentre l'amblygionite è anidra. A questa nuova specie Desloizeaux assegnò il nome di Montebrasite, Kobell si è occupato dello studio dello stesso minerale; al quale per togliere ogni confusione tra la antica e la nuova Montebrasite, propono di dare il nome di Ebronite (da Hebronite nel Maine).

L'Ebronite ha forma clinoromboidica, e due piani di sfaldatura che formano tra loro un angolo di 105°, colorisce la fiamma del cannello in rosso carminio, o rosso giallastro (varietà di Auburu). Essa col riscaldamento diviene fosforescente, e spande luce azzurrognola.

Il suo peso specifico è = 3,06.

	PISANI			KOBELL	
	Ebronite di Hebron	Ebronite di Montebras		Ebronite di Auburu	
$\ddot{Ph}_2$	46,65	47,15	$\ddot{Ph}_2$	49,00	} 100,23
$\dddot{Al}_2$	36,00	36,90	$\dddot{Al}_2$	37,00	
Li	4,56	4,60	Li	3,44	
Fl	5,22	3,80	Na	0,79	
H_2	4,26	4,75	Fl	5,50	
	95,63	97,20	$\dot{H}_2$	4,50	

Digitized by Google

Confrontando la composizione della Ebronite con quella dell'Ambligionite si scorge. che la differenza essenziale tra le due specie sta nel Fluoruro e nell'acqua:

$$\text{Ambligionite (Rammelsberg)} = \left\{ \begin{matrix} 2AlPh_2O_8 \\ 3RFl. \end{matrix} \right\} = 2\dddot{Al}\,\dddot{\ddot{P}h} + 3RFl \text{ (1)}$$

Nelle varietà di Penig R è rappresentato da $^4/_5$ Li, e $^1/_5$ Na. In quella di Montebras R è rapppresentato da $^5/_7$ Li e da $^2/_7$ Na.

L'Ebronite, invece risponde alla formola $= 3\dddot{Al}\,\dddot{\ddot{P}h} + Li_5Fl_2 + 2\dot{H}$.

L'Ebronite, contiene, meno fluoro dell'Amblygionite, e se si considera anidra la proporzione del fluoro nelle due specie è come 5 : 9.

(continua) F. Sestini.

(1) O=16, Li=7, Fl=19, Al=54,6.

Digitized by Google

Ricerche sulla santonina.

S. CANNIZZARO e F. SESTINI

Avendo da più tempo ciascuno di noi due per proprio conto fatto molti infruttuosi tentativi per iscoprire la costituzione della santonina, ed avendo in animo di perseverare in tale ricerca, essendoci trovati insieme in Roma, ci siamo associati per ritentare questa che pare tanto ardua impresa.

Siamo ben lontani dall'avere raccolto frutti proporzionati alle nostre fatiche, ma abbiamo potuto osservare qualche fatto, ed ottenere un bell' acido derivato dalla santonina, il cui studio ci promette qualche migliore risultato che quello diretto sulla santonina stessa.

Noi per ora daremo un cenno di questi primi fatti osservati, affine soltanto di prendere possesso di questo campo e poterlo in seguito coltivare con calma ed assiduità.

ACIDO SANTONICO

Col nome di acido santonico noi intendiamo designare non la santonina, come si è fatto fin qui, ma un acido assai più energico e meglio caratterizzato che si ottiene dalla riunione degli elementi di una molecola d'acqua ad una molecola di santonina, per l'azione prolungata di soluzioni alcaline calde. Questo acido santonico ha per formola:

$$C_{15}H_{20}O_4 = C_{15}H_{18}O_3 + H_2O$$

PREPARAZIONE DELL'ACIDO SANTONICO

A 500 gr. di una soluzione satura a caldo e bollente di idrato baritico si aggiungono in più riprese 50 gr. di santonina cristallizzata, agitando ogni volta. Si forma ben tosto una massa bianca amorfa, che si depone al fondo del liquido, la quale altra cosa non è che il sale baritico della santonina, che noi diremo *santonito*

per distinguerlo dal sale del nostro acido santonico, per il quale riserviamo il nome di *santonato*.

Si porta all'ebollizione il liquido col deposito bianco in un pallone, in comunicazione con un refrigerante disposto in modo che il liquido condensato ricada, e si mantiene l'ebollizione per circa 12 ore: il santonito baritico si viene poco a poco sciogliendo, ed il liquido si colora in giallo più o meno intenso. Nel liquido giallastro raffreddato (allungato d' acqua, ove per raffreddamento cristallizzasse dell' idrato baritico), si fa passare una corrente di anidride carbonica fino a che nulla più si precipita, si scalda il liquido, e si filtra. Al liquido filtrato si aggiunge acido solforico, che precipita insieme col solfato di bario la più gran parte dell'acido santonico. Il precipitato raccolto sopra un filtro, lavato con acqua fredda, e quindi asciugato, è trattato con alcoole che scioglie l'acido santonico, insieme ad un po' di materia gialla resinosa, che l' accompagna. La soluzione alcoolica si svapora e il residuo si riprende con etere; la soluzione eterea filtrata e svaporata lascia successivamente deporre l' acido santonico in grandi e bei cristalli leggermente colorati in giallognolo. Con una o due cristallizzazioni frazionate nell'etere si può ottenere del tutto bianco.

Per meglio depurarlo conviene farlo cristallizzare per raffreddamento in un miscuglio di acqua ed alcoole a volumi eguali.

Si può dal liquido giallognolo proveniente dall'azione dell'idrato baritico sulla santonina, che contiene per ciò il santonato baritico con idrato baritico, separare l' acido santonico aggiungendo acido cloridrico fino a reazione acida, ed allungando con acqua ove cominciasse a separarsi cloruro di bario, agitando quindi con etere, decantando la soluzione eterea, svaporando e ricristallizzando in un miscuglio di acqua ed alcoole l' acido santonico rimasto un po' colorato.

PROPRIETA' DELL'ACIDO SANTONICO

L'acido santonico è una sostanza incolora, e non risente affatto l'azione dei raggi solari, che fanno ingiallire ben tosto la santonina. L' acido santonico è poco solubile nell' acqua alla temperatura ordinaria: gr.100 di acqua a 17°,5 sciolgono gr.0,559 di tale materia: meglio si scioglie nell' acqua a caldo, dalla quale poi si depone col raffreddamento in bei cristallini prismatici. L' acido

Digitized by Google

santonico è molto solubile nell'etere, e solubilissimo nell' alcoole, si scioglie molto bene anche nel cloroformio e nell' acido acetico glaciale , ma solamente in piccola quantità nel solfuro di carbonio.

L'acido santonico fonde tra i 161 e 163° C. (mentre la santonina fonde a 170° C.) e si riduce in un liquido incoloro, che col raffreddamento si rapprende in materia bianca cristallina; ma presenta spesso il fenomeno della soprafusione. L'acido santonico fuso si altera con una certa prontezza anche non elevando la temperatura al di sopra di 170°, colorandosi in bruno e spandendo un odore che ricorda quello dei prodotti pirogenati della santonina. Trattando l'acido santonico con alcoole e potassa caustica non si produce affatto la bella colorazione rosso violetta, che caratterizza tanto bene la santonina. L'acido santonico ha reazione acida molto pronunziata, e scompone i carbonati sciolti in liquido tiepido, con viva effervescenza.

I cristalli dell'acido santonico sono stati esaminati dal prof. Scacchi di Napoli, alla cortesia del quale siamo debitori delle seguenti indicazioni cristallografiche. La forma di questi cristalli va riferita al sistema ortorombico (trimetrico-ortogonale). Nella fig. 1 è disegnata la loro forma con le facce ridotte ad una regolare estensione: ma siccome i cristalli sogliono ingrandirsi poggiati sopra una delle facce *e*, la maggior parte presentano questa stessa faccia (e) e la sua parallela molto più grandi delle altre due faccie siccome vedesi nella fig. 2.

Fig. 1.

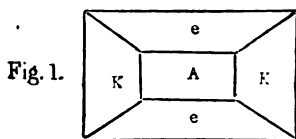
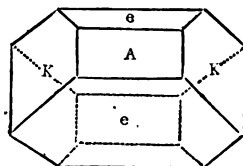



Fig. 2.

A sopra *e* = 114° 39' trovato
A » *K* = 123 12 »
e » K = 103 12 calcolato
a : b : c = 1 : 0,4589 : 0,6544
A 100; *e* 110; *K* 101

Facili sfaldature (clivaggi) parallele alle facce *K*.

Per l' inclinazione di *A* sopra *K* è stata adottata la media di cinque misure variabili tra 123°,27' e 122°,55', e per l' inclina-

Digitized by Google

zione di *A* sopra *e* la media di due misure variabili tra 114°,41' e 114°,37'. Nei cristalli vi sono due direzioni di sfaldatura parallele alla faccia *K*.

ANALISI ELEMENTARE

Materia adoperata		CO_2 ottenuta	H_2O ottenuta
1ª	gr.0,3202	gr.0,7973	gr.0,2340
2ª	» 0,3917	» 0,9780	» 0,2742
3ª	» 0,1735	» 0,4355	» 0,1148
4ª	» 0,2277	» 0,5665	» 0,1515
5ª	» 0,2150	» 0,5370	» 0,1440
6ª	» 0,2083	» 0,5210	» 0,1395

Espª	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	Teoria $C_{15}H_{20}O_4$
C —	67,90	68,09	68,44	67,85	68,12	68,21	68,18
H —	7,70	7,77	7,35	7,39	7,44	7,44	7,57

Questi risultamenti combinano con quelli ottenuti analizzando i sali di argento, di bario e di sodio; dai quali specialmente risulta che l'acido santonico è monobasico.

L'acido santonico si comporta col bromo in modo diverso affatto dalla santonina; infatti aggiungendo ad una soluzione di acido santonico nell'acido acetico glaciale il bromo a goccia a goccia il liquido si colorisce di giallo ma quasi all'istante si scolora affatto; e così lo stesso fenomeno si ripete per molte e molte volte di seguito, fino a che non si è adoperato una quantità non piccola di bromo.

Facendo reagire un peso molecolare di bromo con un peso molecolare di acido santonico sciolto nell'acido acetico si ottiene un liquido giallognolo, in cui si trova acido bromidrico, e dal quale coll'aggiunta dell'acqua come coll'etere si separa un prodotto incoloro che sarà in seguito esaminato.

Noi abbiamo potuto sinora riottenere la santonina dall' acido santonico.

Digitized by Google

SANTONATI

Noi chiamiamo santonati i derivati metallici del vero e proprio acido santonico, e non i composti che ottenne Heldet dalla santonina per mezzo degli idrati o dei carbonati metallici; ai quali non può darsi per ora altro nome bene appropriato che quello di *santoniti*.

Questi ultimi composti frattanto, hanno bisogno di essere studiati di nuovo; ed a questo proposito ci contentiamo di notare solamente che il santonito di soda, che secondo Heldet contiene 4 molecole d' acqua di cristallizzazione, perde 18,364 % di acqua a 100° C, perde 19,502 % a 150° C e si converte in una materia colorata di rossastro e deliquescente, dalla quale con l' acido cloridrico si separa una mescolanza di santonina ed acido santonico. Lo stesso sale esposto gradatamente fino a sostenere per varie ore 200° C. di temperatura, perde 21,332 % del proprio peso e si trasforma in una massa bruna molto deliquescente, nella quale non si trova più santonina, ma sibbene acido santonico e una o più materie brune. Adunque quando si scalda il santonito di soda al di sopra di 100° C. per l' assimilazione degli elementi di una molecola d'acqua, che il sale contiene, si trasforma parte in santonato, parte in materie colorate prima di rosso poi di bruno.

SANTONATO SODICO

Questo sale si ottiene facendo sciogliere a caldo l' acido libero in una soluzione di carbonato sodico (ciò che avviene con effervescenza) e procurando che il liquido alla fine sia perfettamente neutro alle carte.

La soluzione si concentra fino a consistenza quasi sciropposa senza che dia segni di cristallizzazione, ma si colorisce un po in giallo: giunto il liquido a tale grado di concentrazione, se si pone sotto una campana a lato di un recipiente pieno di acido solforico, si ottiene una materia amorfa, leggermente colorata in giallo pagliarino, trasparente ossia di aspetto vitreo. Se si espone invece a bagno maria, ben presto il sale incomincia a cristallizzare e produce cristallini aghiformi aggruppati a forma di masse raggiate o di stelle.

Questo sale è deliquescente, solubilissimo quindi nell' acqua, e

Digitized by Google

molto solubile nell'alcoole: si scioglie anche nell'etere misto ad un certo volume di alcoole.

Gr. 0,666 di sale di sodio seccato nel vuoto somministrarono gr. 0,1215 di carbonato neutro di soda.

$$\text{Sodio} \begin{cases} \text{calcolato } (C_{15}H_{19}NaO_4) = 8,04\ \% \\ \text{trovato} \qquad\qquad\quad = 8,10\ \text{»} \end{cases}$$

SANTONATO BARITICO

Questo sale si ottiene facimente puro sciogliendo l'acido santonico nell'acqua, soprasaturando il liquido con soluzione di idrato baritico, precipitando il dippiù dell' idrato baritico con anidride carbonica fatta agire a caldo, indi filtrando ed evaporando: protraendo l' operazione molto avanti il sale cristallizza sulle pareti del recipiente; e si ottiene in forma di mammelloni bianchi o giallognoli facendo completare l'evaporazione in recipiente chiuso presso l'acido solforico. Il santonato baritico è molto solubile nell' acqua e perciò difficile ad ottenersi bene csistallizzato, è ben solubile anche nell'alcoole; tanto che aggiungendo alcoole ad una soluzione acquosa concentrata di questo sale il liquido non intorbida.

Se si scioglie il santonato baritico in poca acqua e vi si aggiunge molto alcoole e poi dell'etere, il sale si depone in fiocchi leggieri, che restano lungamente sospesi nel liquido, e che al microscopio si riconoscono formati da cristalli aghiformi, incolori e sottili.

Si è sottoposto all'analisi tanto il sale (a) cristallizzato dalla soluzione acquosa e lavato con etere, quanto il sale (b) precipitato con etere dalla sua soluzione alcoolica:

a = sale seccato a 130° C = 0,2040 — $BaSO_4$ ottenuto = 0,068
b = id. = 0,3495 — id. = 0,117
a) Bario trovato in 100 p. di sale seccato a 100° C = 19,57
b) id. = 20,02
Bario calcolato dalla formola $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ba$ = 20,66

SANTONARO D'ARGENTO

Questo sale si precipita allorquando si affonde una soluzione di nitrato d'argento in un' altra soluzione di santonato baritico: il

Digitized by Google

precipitato bianco si raccoglie in luogo poco illuminato sopra filtro e si lava con acqua fredda. Questo sale si scioglie assai bene nell'acqua di guisa che nel lavarlo sparisce a vista d'occhio dal filtro, e per averne una certa quantità conviene fare il lavamento con la minor quantità d'acqua possibile. Esso inoltre risente l'azione della luce e si deve seccare tra carta dapprima, e poi col vuoto.

Esp. 1ª—gr.0,2895 di sale seccato nel vuoto ha dato Ag=gr.0,0832
» 2ª— »0,3165 id. » 0,0885

1ª—Argento per cento = 28,74
2ª— id. = 27,96
Argento calcolato dalla formola $C_{15}H_{19}AgO_4$ = 29,11

AZIONE DEL BROMO SOPRA LA SANTONINA

L'azione che il bromo può esercitare sopra la santonina non è fino ad ora ben conosciuta.

Heldet pare sia l'unico che di ciò si sia occupato. Stando, difatti, all'estratto che di una sua memoria, pubblicata negli *Annalen der Chemie und Pharmacie* B. LXIII S. 10, comparve nell'*Annuaire de Chemie* par MM. Millon et Reiset dell'anno 1848 (p. 305) si rileva che egli versando goccia a goccia del bromo in una soluzione alcoolica debole di santonina, ottenne una sostanza cristallizzata, in masse raggiate di colore azzurro (?), inodora, solubile nell'alcool e nell'etere, molto facile a scomporsi anche nell'oscurità, per poco che contenesse di alcoole.

Noi abbiamo fatto agire il bromo sopra la soluzione della santonina nell' acido acetico glaciale e nel cloroformio. Aggiungendo a poco alla volta 19 gr. di bromo ad una soluzione di 25 gr. di santonina in 75 gr. di cloroformio, si nota lievissimo riscaldamento, il liquido si colorisce di rosso malaga, e dopo 2 o 3 ore cristallizza una combinazione costituita da bellissimi cristalli aghiformi, lucenti, colorati intensamente di rosso. Aggiungendo 9,5 gr. di bromo a 12,5 gr. di santonina sciolta in 150 gr. di acido acetico glaciale avviene lo stesso che nel caso precedente: ma si è più volte osservato che aspettando all'indomani a raccogliere la bella combinazione rossa cristallizzata, se il solvente adoperato per la santonina è il cloroformio, anche adoperando la metà del bromo sopra indicato, e raffreddando il liquido, i bei cristalli erano af-

Digitized by Google

fatto scomparsi ed il liquido era divenuto bruno, rosso bruno e fumante per l'acido bromidrico che si è formato in abbondaza: invece servendosi per sciogliere la santonina, dell'acido acetico glaciale, la bella materia rossa si poteva anche per 3 o 4 giorni conservare nel liquido in cui si era formato. Per questa ragione nelle susseguenti esperienze demmo la preferenza a quest' ultimo solvente.

Facendo agire il bromo sopra la soluzione acetica della santonina si riconobbe che le due sostanze reagiscono nella proporzione dei rispettivi pesi molecolari ($Br_2=160 : C_{15}H_{18}O_3=246$). Infatti adoperando la metà del bromo ossia gr. 8 per 24,6 di santonina, filtrando il giorno dopo il liquido per separare la materia rossa cristallizzata, aggiungendo poi altri 8 gr. di bromo si ottiene nuovamente un'abbondante cristallizzazione di materia rossa. Facendo uso invece di una volta e mezza il peso molecolare del bromo non solo non ci accorgemmo di avere una maggiore quantità di materia rossa; ma lasciata nel liquido acetico la materia rossa in 30 a 40 ore si alterava a causa probabilmente del bromo che era in eccesso.

Per raccogliere la materia rossa cristallizzata adoperammo un doppio filtro ben disseccato, lavammo 4 o 5 volte il prodotto con acido acetico glaciale, lo stringemmo entro il filtro prima tra due lastre di vetro, poi tra molti doppii di carta seccata alla stufa che si rinnovarono spesso e si compressero tra mattoni e con un piccolo torchio.

Appena seccata la materia rossa, si pose sotto una campana contenente un vaso di acido solforico ed un piccolo vasetto con potassa caustica: infine il prodotto fu rinchiuso in un vaso asciuttissimo con tappo smerigliato. Questo prodotto ha, come più volte abbiamo detto color rosso vivo, cristallizza in prismi lunghi, spesso aghiformi; si scioglie nell' etere e nell'acido acetico che colorisce di rossastro: ha leggero odore di bromo, attira il vapore acquoso dall'aria e prontamente si altera dando origine ad acido bromidrico, ed una matera rossa bruna amorfa. Scaldando la sostanza rossa a bagno maria, dapprima perde bromo, poi tutto ad un tratto diviene bruna e dà vapori di acido bromidrico in abbondanza.

Posta a contatto dell' acqua la colorisce in rosso giallastro in brevi istanti cedendo del bromo: infatti l' acqua così colorata ha l' odore della soluzione di bromo e scompone il joduro potassico

Digitized by Google

mettendo in libertà il jodio. Trattata la soluzione rossa con soluzione allungatissima di potassa caustica, perde il suo colore, si forma bromuro di potassio e rimane indietro un residuo bianco, che presenta le proprietà della santonina. Per tutte queste ragioni noi abbiamo dovuto convincerci che questo bel composto rosso altro non è che un prodotto di addizione del bromo colla santonina.

Abbenchè l'analisi di questo prodotto di addizione, che non era possibile di ottenere in sufficiente stato di purezza, e che era tanto alterabile, non presentasse nessuna probabilità di buon successo volemmo eseguire alcune determinazioni del bromo.

Gr. 0,8595 del prodotto di addizione fu scomposto in un tubo di boemia con calce caustica e quindi pesato il bromo allo stato di bromuro si ebbe gr. 0,714 di AgBr, che corrisponde a 35,24 di bromo %.

Gr. 1,063 dello stesso prodotto trattato con gr. 50 di amalgama di sodio (Na=4 %) dette gr. 0,885 di bromuro d' argento: cioè 35,42 di bromo %.

Se il prodotto d'addizione risultasse, veramente, come pare molto probabile della riunione di una molecola di bromo con una molecola di santonina, dovrebbe contenere 39,41 di bromo %.

Difatti:

$C_{15} \times 12 = 180$			
$H_{18} \times 1 = 18$	246	60,59 %	
$O_3 \times 16 = 48$			
$Br_2 \times 80 =$	160	39,41 %	
	——	———	
	406	100,00	

La differenza che si nota tra la quantità indicata dalla teoria e quelle avute con le nostre determinazioni sono in gran parte da attribuirsi allo stato di impurezza della sostanza analizzata, e all'impossibilità di purificarla.

Il prodotto di addizione della santonina col bromo, sottoposto all'azione dell'idrogeno nascente, nel modo che sarà detto in appresso, si comporta come la santonina.

AZIONE DELL'IDROGENO NASCENTE SOPRA LA SANTONINA

Per l'azione dell'idrogeno nascente sulla santonina abbiamo ottenuto una sostanza di cui non abbiamo sinora stabilita la for-

Digitized by Google

mola, e della quale per ora indichiamo solo il modo di preparazione ed alcune delle principali differenze che presenta a confronto colla santonina.

Si pongono a calore di stufa 25 gr. di santonina cristallizzata, 200 gr. di amalgama di sodio (con 3 % di Na) entro un recipiente di vetro piuttosto ampio contenente $^2/_3$ di litro di acqua stillata: poi ogni 10 o 12 ore, si aggiungono 150 a 200 gr. di amalgama fino a che in tutto non se ne è consumato 1 kgr. A poco a poco la santonina si discioglie, ed alla fine si ha un liquido fortemente alcalino. Occorrono 4 o più giorni perchè l'amalgama si scomponga intieramente: scorso questo tempo il liquido alcalino si lascia raffreddare, si filtra e a poco a poco si soprasatura con acido solforico molto allungato ($H_2SO_4=15$ %) il quale dà origine ad un abbondante precipitato bianco fioccoso, che si raccoglie sopra filtro di carta, e si lava fino a che non è asportato tutto l'acido solforico.

La lavatura di questo precipitato è lunghissima, e non può farsi con acqua calda; diversamente il precipitato si agglomera e riesce sempre più difficile lavarlo.

Terminata di lavare la sostanza si dissecca prima comprimendola tra carta, poi in atmosfera disseccata con acido solforico.

Questa materia bianca è una sostanza pochissimo solubile nell'acqua, solubilissima nell' alcoole e solubile nell' etere. Da questi solventi essa si depone sempre in stato amorfo, e colorita in giallo, con aspetto resinoso: prende lo stesso aspetto quando si scalda a 100° C. Essa ritiene tenacemente una certa quantità di acqua, che solo per mezzo del calore si può separare. Fra 80 e 90° C. acquista un certo grado di pastosità: a 100° C. è giallastra molle e si può allungare in fili, col raffreddamento diviene dura e friabile; tra 107° e 109° la materia dà segni di vera e propria fusione. Verso 120° lascia distillare dell' acqua leggermente acida, dotata di odore che ricordava quello dell'acido formico. Verso 160° si raccolse qualche goccia di liquido acquoso assai acido, che riduceva il nitrato d'argento a freddo. Al disopra di 180° distillò poca materia oleosa che si concretò pel raffreddamento in una massa bianca.

Ognuno ora è in grado di comprendere la differenza che corre tra la santonina e questo prodotto che da essa deriva per l'azione dell'idrogeno nascente, e che perciò potrebbe anche essere *idrosantonina*. Aggiungeremo inoltre che mentre la santonina unendosi al bromo produce una bella combinazione rossa, cristallizzata, que-

Digitized by Google

sta materia (idrosantonina?) si comporta ben diversamente. Se si fa, infatti, sciogliere 6 gr. della materia resinosa ottenuta dalla santonina per mezzo dell'amalgama di sodio, in 120 gr. di acido acetico glaciale, e si aggiungono a poco alla volta 4 gr. di bromo, la mescolanza immediatamente si riscalda e si sollevano vapori di acido bromidrico anche raffreddando il liquido, esso diviene in breve tempo rosso bruno e non dà origine ad alcun composto cristallizzato.

Il modo col quale agisce il bromo sembra che accenni all' esistenza nella materia resinosa di maggior quantità di idrogeno che nella santonina.

Finalmente la materia resinosa in discorso reagendo con gli ossidi alcalini ed alcalino-terrosi produce dei composti, nessuno dei quali ci è riuscito di avere cristallizzato.

Istituto chimico della R. Università di Roma, 1 giugno 1873.

Nuove ricerche sul fenolbenzilato;

di E. PATERNO' e M. FILETI

In una precedente memoria (1) abbiamo indicato che fra i prodotti, bollenti ad alta temperatura, dell' azione del cloruro di benzile sul fenol, in presenza dello zinco, si trovava, in quantità non trascurabile, dell' antracene, ed abbiamo annunziato la supposizione che questo idrocarburo dovesse la sua origine ad una trasformazione del fenolbenzilato, piuttosto che ad una reazione secondaria dei prodotti che servivano a prepararlo. Continuando lo studio del fenolbenzilato abbiamo infatti trovato che esso può fornire dell'antracene, per una reazione molto semplice, quando lo si distilla sull'anidride fosforica. Nel rendere conto di queste esperienze descriveremo pure il derivato benzoilico del nuovo fenol e accenneremo infine ad alcuni risultati che abbiamo ottenuto trattando col bromo il fenolbenzilato.

(1) V. Gazz. chim. t. III, p. 121.

Digitized by Google

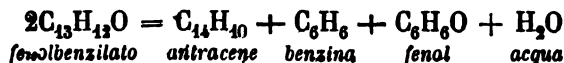
Abbiamo distillato, per porzioni di 10 grammi alla volta, gr. 80 di fenolbenzilato puro con un egual peso di anidride fosforica, riscaldando direttamente, con una lampada a gas, il miscuglio dei due prodotti contenuto in una stortina. Si raccolsero così un poco meno di 50 gr. di un distillato oleoso bruno, e rimase un residuo nero carbonoso. Sottoponendo a distillazione frazionata il prodotto della reazione si potè separare facilmente una quantità considerevole di benzina, allo stato di completa purezza, che fu riconosciuta al punto di ebollizione, alla cristallizzabilità e ad altri caratteri; dopo la benzina, spingendo la distillazione, passarono solo poche gocce sino a 180°, e si raccolse fra 180 e 200° un'altra porzione di prodotto piuttosto abbandonante; quindi la temperatura s'innalzò sino ai limiti del termometro a mercurio, senza che distillasse nessun prodotto in quantità notevole e rimase nel pallone un residuo bruno, che si solidificò pel raffreddamento. Rettificando ancora una volta la parte distillata fra 180 e 200° si ebbe un prodotto a punto di ebollizione quasi contante, il quale si rapprese in una massa cristallina e fu riconosciuto a tutti i suoi caratteri come del fenol ordinario interamente puro; per maggiore sicurezza lo abbiamo trattato col bromo ed abbiamo così ottenuto del tribromofenol, il quale dopo alcune cristallizzazioni dall'alcool si presentò in aghi bianchissimi fusibili esattamente a 95°.

Il residuo solido dell' ultima distillazione, fu estratto con etere e la sostanza ottenuta dallo svaporamento di questa soluzione, fu lavata con alcool, nel quale è pochissimo solubile, quindi fu asciugata e sublimata; si ebbero così delle laminette cristalline che davano con l'acido picrico, in soluzione nella benzina, i cristalli rossi caratteristici dell'antracene; però il loro punto di fusione fu trovato di alcuni gradi al disotto di quello indicato per l'antracene completamente puro. Non avendo a nostra disposizione che piccole quantità di prodotto e volendo nettamente stabilire se esso fosse stato veramente dell' antracene, ne abbiamo preparato a a freddo una soluzione nella benzina e l'abbiamo esposta all'azione dei raggi solari diretti. In queste condizioni non tardarono a depositarsi, da questa soluzione, delle laminette cristalline bianche, che dalla loro insolubilità nella benzina e dal punto di fusione (244°) furono riconosciute per paraantracene; scaldando infine questo composto si sublima dell'antracene con tutti i suoi caratteri. Questa

Digitized by Google

esperienza non lascia quindi più alcun dubbio sulla identità della sostanza da noi esaminata con l'antracene ordinario.

Infine abbiamo pure esaminato quel poco di prodotto che passò alla distillazione sopra 200° e non potemmo rinvenirvi altro che fenol ed antracene, di guisacchè queste due sostanze, insieme alla benzina, debbono essere considerate come i soli prodotti dell'azione dell'anidride fosforica sul fenolbenzilato. La reazione per la quale prendono origine può esprimersi per mezzo dell'equazione seguente:

$$\underset{fenolbenzilato}{2C_{13}H_{12}O} = \underset{antracene}{C_{14}H_{10}} + \underset{benzina}{C_6H_6} + \underset{fenol}{C_6H_6O} + \underset{acqua}{H_2O}$$

Per quanto riguarda la formazione dell'antracene, da noi precedentemente osservata nella preparazione del fenolbenzilato, essa potrebbe attribuirsi alla presenza di un poco di cloruro di zinco, la cui formazione abbiamo constato, ammettendo che il cloruro di zinco si comporti in modo simile all' anidride fosforica. Sarebbe stato nostro desiderio di fare delle apposite esperienze su questa via, tanto più che avremmo desiderato darci una ragione della formazione del toluene, che abbiamo sovente osservato fra i prodotti della scomposizione del fenolbenzilato, ma che non si rinvenne nel trattamento con l'anidride fosforica; però la mancanza delle materie prime ci obbligò a rimettere a tempo migliore questo studio.

DERIVATO BENZOILICO

Il fenolbenzilato si scioglie, per leggiero scaldamento, nel cloruro di benzoile svolgendo abbondantemente dell'acido cloridrico e originando un prodotto che pel raffreddamento si rapprende in una massa cristallina. Per purificarlo fu scaldato prima sin verso 300° allo scopo di scacciare l'eccesso di cloruro di benzoile e poscia fu cristallizzato dall'alcool o dalla benzina. All'analisi ha fornito i seguenti risultati che si accordano con quelli richiesti dalla teoria per la formola, $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.O.C_7H_5O$, del derivato benzoilico del fenolbenzilato. Infatti:

gr.0,2518 di sostanza fornirono gr.0,7677 di anidride carbonica e gr.0,1270 di acqua, cioè in 100 parti:

Carbonio	83,12
Idrogeno	5,59

Digitized by Google

mentre la teoria richiede:

Carbonio	83,33
Idrogeno	5,55

Questo composto è solubilissimo nella benzina, dalla quale cristallizza per lento svaporamento in cristalli friabili ben definiti ed appartenenti al sistema triclino; nell'alcool, a caldo, si scioglie piuttosto bene e cristallizza pel raffreddamento della soluzione in sottili laminette ed aciculi splendenti. Si fonde a 86°. Resiste all'azione dell'acqua e dell'alcool bollenti ed anche a quella della soluzione potassica aquosa; scaldato sopra 100° in tubi chiusi con alcool si scompone in parte fornendo del benzoato etilico.

AZIONE DEL BROMO

Trattando il fenolbenzilato, in soluzione acetica, col bromo nel rapporto di una molecola del primo per una del secondo si ottiene una sostanza oleosa bruna, poco stabile; se però si fa agire il bromo in eccesso sul fenolbenzilato sciolto nel solfuro di carbonio si può separare dai prodotti della reazione un composto bromurato solido e fusibile verso 175°; l'analisi di questo composto non ha dato risultati molto concordanti; ma purtuttavia oscillanti sempre intorno alla composizione di un derivato bibromurato; esso è solubile nel solfuro di carbonio e nel cloroformio, ed è quasi insolubile nell'alcool e nell'etere; non può ottenersi cristallizzato, ma solo sotto forma di una polvere gialla. Questo composto bromurato scaldato in tubi chiusi con nuovo bromo svolge acido bromidrico e genera un altro derivato più bromurato, che per lo scaldamento si scompone senza fondersi prima.

Laboratorio dell'Università di Palermo, giugno 1873.

Notizia sull'acetale monoclorurato;

di E. PATERNO' e G. MAZZARA

Allo scopo di meglio studiare e caratterizzare l'aldeide monoclorurata, che in questi ultimi anni è stata ottenuta da diversi chimici e intorno alla quale particolarmente il Glinsky ha pubblicato

Digitized by Google

una serie di osservazioni contraditorie ed evidentemente inesatte, ci siamo proposti di prepararne una certa quantità, seguendo un metodo simile a quello che alcuni anni addietro permise ad uno di noi di ottenere l'aldeide biclorurata (1), cioè facendo agire l'acido solforico sull'acetale monoclorurato. Ma essendo fallita la nostra previsione, perchè distillando l'acetale monoclorurato con acido solforico ordinario avviene una reazione molto più innoltrata e si svolge acido cloridrico ed anidride solforosa, senza che si formi la benchè minima traccia di aldeide monoclorurata, ci limiteremo a descrivere in questo luogo le esperienze che abbiamo fatto per procurarci l'acetale monoclorurato ed alcuni caratteri di questo composto.

L' acetale monoclorurato fu ottenuto da Lieben nel 1858 fra i prodotti dell' azione del cloro sull'alcool acquoso e descritto come un liquido incoloro bollente fra 150 e 160°, e della densità di 1,0195 a 16° (2).

In seguito lo stesso Lieben nel 1864 (3) facendo agire l'alcoolato sodico sull'etere biclorurato, otteneva un liquido della medesima composizione e bollente a 159°, che le sue considerazioni successive (4) e le esperienze di Jacobsen (5) mostravano identico all'acetale monoclorurato.

Noi abbiamo in principio tentato di separare l' acetale monoclorurato dai prodotti dell' azione del cloro sull' alcool; però per quanto avessimo fatto variare la concentrazione dell'alcool, la durata dell' azione del cloro e le altre condizioni della esperienza, non siamo mai riusciti a potere avere dell'acetale monoclorurato puro con questo mezzo: il prodotto principale fu sempre dell'acetale biclorurato.

Nemmeno l'altro metodo dell'azione dell' alcoolato sodico sull'etere biclorurato fornisce, come già il Lieben aveva osservato, dell'acetale monoclorurato (etere cloroossietillco) puro, in quantità considerevole, giacchè l'alcoolato sodico ha sempre un'azione più spinta. Siamo però riusciti ad avere facilmente, ed in quantità considerevole, l'acetale monoclorurato puro, facendo reagire sull' etere biclorurato, invece dell'alcoolato sodico o della potassa alcoolica, semplicemente l' alcool assoluto. A questo scopo si prepara l' etere biclorurato col metodo descritto da Lieben e le porzioni di que-

(1) Giornali di Scienze Naturali ed Economiche t. IV, p. 107.
(2) Annales de Chimie et de Physique (3) t. LII, p. 319.
(3) Comptes Rendus, t. 59, p. 445.
(4) Berichte III, p. 911.
(5) Berichte IV, p. 216.

Digitized by Google

sto prodotto bollenti tra 130 e 150° senz'altra purificazione si mischiano col doppio volume di alcool assoluto e si fanno bollire per sette ad otto ore in un pallone congiunto ad un refrigerante ascendente; poscia si aggiunge acqua, si raccoglie l'olio che si separa, si dissecca sopra il cloruro di calcio e si distilla. Bastano un pajo di rettificazioni per avere un prodotto a punto di ebollizione costante.

L'acetale monoclorurato così ottenuto è un liquido perfettamente trasparente, di un odore gratissimo, e di un sapore dolciastro e bruciante. Il suo punto di ebollizione corretto, sotto la pressione ridotta a 0° di mm.756,8 è situato a 156°,8, la correzione per la colonna di mercurio sporgente ascendendo a 1°,5. Il suo peso specifico, relativo all'acqua a 4°, è stato trovato:

a 0°	=	1,0418
a 26,3	=	1,0146
a 99,9	=	0,9315

L'acetale monoclorurato riscaldato all'ebollizione con lo zinco si scompone completamente, svolgendo un gas infiammabile che brucia con fiamma bordata di verde, che può condensarsi in un miscuglio di sale e neve e che non è altro cosa che del cloruro di etile. Dal prodotto rimasto nel pallone può separarsi per distillazioni frazionate dell'acetale monoclorurato inalterato, ed un liquido miscibile all'acqua e bollente alla temperatura di 78°, che presenta tutti i caratteri dell' alcool ordinario. Per maggiore conferma ne abbiamo scaldato una porzione con acido jodidrico ed abbiamo trattato il rimanente con cloruro di benzoile; nel primo caso si formò del joduro etilico, e nel secondo si ottenne la quantità teoretica di benzoato etilico bollente a punto di ebollizione costante. Nel pallone resta una massa carbonosa contenente del cloruro di zinco.

Accenneremo infine che guidati dalle precedenti esperienze che uno di noi ha fatto insieme a G. Pisati, intorno all' azione della potassa alcoolica di diversa concentrazione sull' etere tetraclorurato (1), abbiamo fatto agire anche sull' etere biclorurato della potassa alcoolica o dell' alcoolato sodico in soluzione diluite, nella speranza di ottenere per eliminazione di una molecola di acido cloridrico un composto $C_2H_5.O.C_2H_2Cl$; però abbiamo osservato in ogni caso la sola formazione dell'acetale monoclorurato.

Laboratorio dell'Università di Palermo, giugno 1873.

(1) Gazz. chim. t. II, p 337.

Digitized by Google

Analisi chimiche istituite sopra varj vini della provincia Veronese

dal prof. GIOVANNI DAL SIE

Precedute da alcune nozioni sulla natura del terreno agrario del Veronese

---

Fra le molteplici colture favorite dal clima, e dalle condizioni delle varie zone che presenta il variamente accidentato territorio Veronese, occupa in generale il primo posto la vite, la quale con maggiore o minor successo si coltiva dalla bassa all'alta pianura, ma è la feconda dominatrice nella regione sacra a Bacco, cioè in quella della vite istessa, per eccellenza positiva ed eminentemente poetica, la quale dalla regione montana si stende sul dorso, sui fianchi, e sulle radici dei variatissimi e ridenti colli e contrafforti che per innumerevoli e vaghe diramazioni si vanno abbassando con dolce pendio ed a perdersi nella pianura, colle esposizioni di mezzodì, di levante e di ponente. In questa regione specialmente non abbisogna punto di fare osservazioni meteorologiche per dichiarare i contrafforti e le colline Veronesi qual vera ed opportuna stazione della vite, idonea quindi alla sua coltivazione.

Di questo fatto abbiamo eloquente conferma dalle piante inselvatiche di viti che spontanee crescono e fruttificano dietro le siepi e gli argini delle convalli, ne abbiamo riprova dalla lunga età della vite il cui culto venne molti secoli addietro professato con successo dagli avi nostri, anzi la vite è per noi un termometro monumentale che ricorda come il clima nostro fu sempre come ora propizio alla coltivazione e fruttificazione di questa pianta.

Però se i campi del Veronese si possono dire in generale fecondi di allegre vendemmie da poter essere reputate la ricchezza del paese, non tutti i vini che si ottengono nelle varie sue zone, e nei varj campi delle medesime, sono egualmente in pregio, nè sono provvedute in egual proporzione di quelle sostanze che entrano nella composizione del vino, nè posseggono tutti egual sapore, aroma ecc. Ed invero questi principj si riscontrano aumentare o diminuire, o norma della natura fisico-chimica del terreno sopra cui coltivasi la vite, a norma dell'esposizione, delle diverse specie delle ceppaje, della coltivazione loro, del metodo di fabbricazione, conservazione del vino ecc.

Quantunque appo noi sieno stati fatti in proposito studi pre-

Digitized by Google

gevolissimi; pure rimane ancora aperto un vastissimo campo di ricerche analitiche, di studi e di osservazioni scientifiche sopra il terreno, la viticoltura, e la vinificazione nostra.

Nell' intendimento, di porgere una qualche illustrazione sopra queste industrie agrarie, volli istituire una serie di ricerche analitiche sui vari vini ottenuti in diversi paesi della provincia, dolente di non aver potuto mantenere un' ordine migliore; analizzando cioè i vini di una località, poi quelli di un'altra, per ragioni indipendenti della mia volontà.

È pure intenzione della Stazione Agraria di eseguire ancora ricerche analitiche sopra i terreni nostri coltivabili per conoscere quelli che meglio si prestano alla coltura di questa pianta, di tener dietro all'attual coltura della vite, e dei metodi di vinificazione in uso nei varj paesi della provincia per poter poi coll'aiuto della scienza rischiarata dall'esperienza portare all'uopo una qualche disamina sopra gli errori più grossolani d' una pratica irragionata e sostenuta senza l'appoggio delle cose e dei fatti.

Frattanto a dilucidazione delle ricerche già fatte ed a quelle da farsi, credési opportuno di mettere innanzi alcune generali nozioni intorno all'origine, ed alla natura del terreno agrario della provincia nostra.

Circa alla natura mineralogico-chimica del terreno agrario del Veronese, variano moltissimo le proporzioni degli elementi minerali che lo costituiscono, a cui sono subordinate le proprietà fisiche. Abbiamo terreni calcari, argillosi, silicei più o meno ricchi di materie organiche vegetali.

Volendo ricercare poi l'origine del nostro terreno agrario, e prendendo le mosse da quello in cui predomina la calce, possiamo di leggieri accorgerci che venne originato sotto l' azione meccanico-chimica dell'acqua e degli agenti esterni, ad opera dei sedimenti regolarmente stratificati di carbonato di calce depositati entro i mari delle età geologiche, che più o meno estesamente coprivano il Veronese; 1° cioè dai depositi del profondo mare Giurassico, i quali tratti dal loro naturale livello da quell'istessa forza che sollevava la catena delle Alpi, costituiscono il più di sovente da soli le nostre alpine eminenze; 2° dai depositi della creta inferiore e superiore che emergono di solito nella nostra regione montana, nelle colline maggiormente elevate; 3° finalmente dai più antichi depositi dell'età terziaria, cioè dall'Eoceano, i quali formano l'ossatura delle nostre apriche colline, sottoposte più di tutto le suaccenate regioni ad una coltura intensiva.

Digitized by Google

Quanto è chiara la formazione di questo terreno coltivabile a predominio di calce, non si può ciò nullameno limitare con precisione la sua linea divisoria, essendochè per azione meccanica delle acque venne, e viene tutt'ora trascinato in basso a livellare il suolo delle sottostanti valli e pianure e rimescolarsi così agli altri costituenti minerali.

Si riscontra tuttavia predominare l'elemento calcare nel nostro terreno coltivabile quanto più si avvicinino ai nostri colli e sopratutto sul luogo di sua formazione, presso cioè le emergenti rocce calcaree, e marne, dalla disgregazione delle quali come si disse venne originato; e diminuire in rapporto della loro distanza.

Si deve però avvertire che non tutte le colline della nostra provincia sono così egualmente formate da sedimenti calcarei, imperocchè ve ne sono di quelle e specialmente verso il confine orientale, formate per buona parte da roccie d'origine vulcanica, come basalto, tufi, scorie basaltine, le quali eruttate dalle viscere della terra modificarono, sconvolsero e rovesciaro in più modi le roccie stratificate e segnatamente quelle appartenenti all'Eoceno. Dal metamorfismo operato di queste rocce ne risultarono brecciole vulcaniche dallo sminuzzamento delle quali si formò un terreno coltivabile a predominio di silice in cui prospera rigogliosa la vite, ed il cui vino si fa notare pel suo colorito, per l'austerità, e sua durevolezza.

Il terreno agrario della collina a predominio di calce, riposa spesso sopra uno sterile sottosuolo sassoso o sopra le rocce istesse che formano l'ossatura dei monti e dei colli, ove presenta talora uno spessore di pochi centimetri, egli è perciò che addiviene assai più permeabile all'aria e dominato dai raggi infuocati solari d'estate, vi si determina un'atmosfera assai soffocante per cui torna disadatto alla coltivazione dei cereali ed in special modo per quella del frumentone. Se non che siffatto terreno agrario contenendo in eccesso quegli stessi principj inorganici che si trovano nell' organismo della vite ed avendo inoltre un'attitudine speciale per far prosperare le piante a frutto zuccherino, riesce preziosissimo alla speciale coltura della vite, infatti ci porge le uve più zuccherine, ed i vini tipici come quelli della Valpolicella, Valpantena ecc.

In quanto all'origine del terreno argilloso non si può ammettere la sua formazione dalle rocce locali imperocchè nella costituzione geologica dei nostri monti, manchiamo di filoni argillosi; o di rocce granitiche capaci di far nascere il più piccolo sospetto

Digitized by Google

che sia stata formata o lambita appo noi una tal quantità di argilla da formare la base del nostro terreno agrario. Si è perciò che possiamo avvicinarci al vero processo di sua formazione, considerandola qual risultato della disgregazione delle rocce feldispatiche a noi ben lontane. In quanto poi alla sua comparsa tra noi, siccome la comune nostra argilla è identica à quella che concorre al riempimento delle caverne e brecce ossifere, si crede poter ascrivere la presenza di questa argilla nel Veronese a quell'istesso fenomeno che presiedette al riempimento delle istesse nostre brecce ossifere, il quale avrebbe avuto luogo a mezzo di enormi correnti limacciose in causa d'una perturbazione geologica ancor prima che l'uomo facesse quivi la sua comparsa.

Questo limo fangoso doveva esser tosto dilavato sopre punti del continente a noi ben lontani ed in causa della sua affinità per l'acqua, e per la sua divisione molecolare tenuto facilmente in sospensione, indi depositato tra noi, lasciando irrefragabile prove di alluvioni enormi, che dovevano sommergere le più ardite vette delle nostre montagne ed ammantarle ovunque del materiale argilloso costituente il nostro terreno coltivabile.

Se non che esposto questo per lunghe settimane di anni all'azione delle acque piovane doveva essere dilavato seguendo il corso delle acque stesse e facilmente deposto nelle sottostànti depressioni di suolo senza sfogo, e dove l'acqua stagnava.

Si fu in causa di questa azione dilavatrice, che furono assai più denudate le vette montane ed i ripidi pendii dei colli del materiale argilloso, si fu in causa del magistero delle acque istesse che veniva trascinata l'argilla a formar parte principale del terreno coltivabile, dei campi delle sottostanti vallette, e dalla maggior parte della Veronese pianura.

Le viti che si coltivano nei terreni a predominio d'argilla danno bensì una ricca produzione, ma i vini che vi si conseguono sono piuttosto ordinari e di basso prezzo, rispetto a quelli che si ottengno nei terreni calcari, perchè vi scarseggia l'elemento aromatico, alcoolico ecc.

Nemmeno il terreno agrario di natura silicea ebbe esclusivamente la sua formazione dalle rocce emersorie del Veronese, imperochè quantunque si riscontri la presenza di rocce Triasiche a predominio di silicati a base alcalino-terrosa donde risulta un terreno ricco di silice; e benchè non manchino arnioni o noduli silicei entro le rocce calcaree regolarmente stratificate, pure la quantità di materiali e terre silice che ricoprono larghi spazi del Veronese non provengono al certo dalle nostre rocce.

Digitized by Google

In causa d'una perturbazione geologica qualsiasi, enormi masse di acqua dalle regioni settentrionali precipitar si dovevano entro la valle dell'Adige e coprire buona parte della pianura e collina Veronese seco trasportando massi, ciottoli, ghiaje e sabbie di rocce granitiche e porfiriche, che a norma della forza della corrente ed a norma delle ineguaglianze di suolo si depositarono, limitando così lo spazio di quelle antiche correnti, e secondo alcuni le tracce di antichi ghiacciaj.

Comunque sia abbiamo prove di questo grande ed antico avvenimento da que' colli e mammelloni ghiajosi di trasporto che occupano largo spazio fra l' Adige ed il Benaco e dal materiale di natura silicea che copre buoni tratti dell' agro Veronese a Nord-Ovest ed a Sud-Ovest di Verona. Altre terre silicee fiancheggiano l'Adige d'ambe le sponde sino verso il confine della provincia stessa, ma siccome questi terreni silicei, si trovano talora più bassi dell'istesso alveo del fiume possono ripetere un'origine assai recente, mentre i primi sono contemporanei al suaccennato antistorico avvenimento.

Il terreno agrario di tal natura viene favorevolmente sfruttato dalla vite in ispecial modo nella regione del colle limitata dall'Adige, e dal nostro Lago, come ce ne danno prova le rigogliose viti di Pastrengo, Bardolino, Cavajon, Rivoli ecc. da cui più che altrove si vendemmiano uve nelle quali predominano acidi e più di tutti il Tannico, sono ricche di sali, e se ne conseguono perciò vini piuttosto aspri, che lentamente maturano ma che sono di facile conservazione e suscettibili di resistere e di migliorare nei viaggi.

Si compendiano nel seguente prospetto i risultati delle analisi fatte sui vini succennati e che si aveva desiderio di rendere più complete istituendo altre indagini chimiche sui vini stessi se altri motivi non lo avessero impedito, per cui le ricerche si limitarono alla determinazione dell'alcool mediante l'alambicco di Salleron; alla ricerca delle materie fisse lasciate dopo evaporato un dato volume di liquido, e disseccando poi il residuo a 120° C. e in fine all' incenerazione di questo per stabilire le ceneri. Con questi dati si ottenne in seguito la quantità dell' alcool in peso, e la quantità d'acqua. Si credette inoltre opportuno di aggiungere altre nozioni rispetto ad alcuni caratteri fisici del vino, alla qualità del terreno, al modo di fermentazione, non che alla qualità delle uve adoperate ecc.

Digitized by Google

PROSPETT

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBRICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERATE
1	1870 da pasto	Rossi Dr. Carlo	Rosso limpido asciutto abboccato	Colline d' Illasi versante id mezzane	Eminentemente calcare	Molinara, Corvina predominanti
2	id.	id.	Rosso limpido asciutto abbocato	Quinto di Valpantena	Argilloso-calcare	Corvina e corvinona di piano e colle
3	id.	Filippi Filippo	Rosso limpido asciutto alcoolico	Quinto di Valpantena	Argilloso-calcare	Miste di colle e piano
4	id.	Costanzi Valenti	Rosso limpidissimo asciutto - abboccato	Marzana frazione di Quinto	Calcare in colle	— —
5	id.	Pellegrini Prof. G.	Rosso - carico astringente asciutto	Marzurega di Valpolicella	Calcare-argilloso	Terodola, Corvina Rossara predominanti
6	id. bottiglia	id.	Rosso-asciutto-amaro-aromatico	— —	— —	— —
7	id.	id.	Bianco-ambraceo amaro-aromatico asciutto	Fumane in piano	Calcare ghiajoso argilloso	Tre varietà di uve bianche
8	id. da pasto	id.	Rosso-carico asciutto astringente	Mazzurega di Valpolicella	Calcare-argilloso	Terodola, Corvina Rossara predominanti

Digitized by Google

ANALITICO

ALCOOL in 100 parti in volume	in peso	RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A +120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
12,8	10,3	2,111	0,202	87,589	Tumultuosa per 6 giorni a graspe immerse	La seconda travasatura in fine di gennaio e solforatura della botte.
12,3	9,9	1,956	0,175	88,144	Tumultuosa per 6 giorni a graspe immerse	La seconda traversatura in fine di gennaio e solforatura della botte
13,0	10,5	2,072	0,186	87,428	Tumultuosa per 11 giorni a graspe immerse	
12,8	10,3	2,352	0,177	87,348	Tumultuosa per 11 giorni a graspe immerse	
11,0	8,8	—	—	—	Tumultuosa per 4 giorni	Immaturo.
13,4	10,8	—	—	—	— —	
13,0	10,5	—	—	—	— —	
11,7	9,4	2,308	0,194	88,292	— —	Vedi quello immaturo al n. 5 esaminato dopo due mesi e mezzo.

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBRICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERATE
9	id.	Cav. Trezza	Rosso-aromatico-alcoolico	Fumane in colle	Calcare-argilloso	Corvina e Grossella predominanti
10	1869 id.	id. id.	Rosso-limpido asciutto abboccato	Novare in colle	Calcare	Molinara ed altre da viti giovani e vecchie
11	id.	id.	Rosso-chiaro-asciutto abboccato	Novare in colle esposizione meridionale	Argilloso-calcare	Molinara, Vicentina Corvina predominanti
12	1870 da pasto	Cav. Trezza	Rosso chiaro asciutto astringente	Negra	Brecciola-vulcanica argillosa	— —
13	id.	id.	Rosso-chiaro asciutto un po' astringente	Marano. Confine di Valgatara	Calcare-argilloso in scaglie	Corvina e Negrara predominanti
14	id.	Regio Demanio	Rosso-chiaro aromatico asciutto	Cesano frazione di S. M^a. in Stelle	Calcare-argilloso colle e piano	— —
15	id.	id.	Rosso-carico aromatico-dolce-liquoroso	Cesano frazione di S. M^a. in Stelle	Calcare in colle	— —
16	id.	Bentegodi D. M.	Rosso-chiaro asciutto dolciastro astringente	Grezzana	Calcare in colle	— —

Digitized by Google

ALCOOL in 100 parti in volume	in peso	RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A +120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
13,4	10,8	2,790	0,236	86,410	Tumultuosa per 20 giorni a graspe immerse	
12,2	9,8	2,324	0,214	87,876	Tumultuosa per 30 ore e piccola per 60 giorni a + 15° C.	La temperatura di + 15° C. fu ottenuta arificialmente.
12,2	9,8	2,270	0,206	87,930	— —	
13,3	10,7	2,086	0,280	87,214	— —	
13,1	10,5	2,740	0,016	86,760	Per 20 giorni a graspe immerse	
13,0	10,5	2,460	0,182	86,940	Tumultuosa per 14 giorni a tino aperto	
13,2	10,6	6,002	0,181	83,398	Tumultuosa per giorni 19 a tino aperto	
11,2	9,0	2,138	0,260	88,862	Tumultuosa per giorni 12 a tino aperto	

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBRICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERA[TE]
17	id.	Fenzi Marino	Rosso-chiaro asciutto dolciastro-astringente	Quinto di Valpantena	Argilloso-calcare in piano	— —
18	id.	Fenzi Bernardo	Rosso chiaro aromatico-liquoroso-dolce	S. Maria in Stelle	Argilloso-siliceo calcare colle e piano	— —
19	id. Bottiglia	de Betta cav. E.	Bianco-ambraceo liquoroso-aromatico asciutto	Marcellise	— —	— —
20	id. da pasto	id.	Rosso-chiaro asciutto astringente	id.	— —	— —
21	id. Bottiglia	id.	Rosso asciutto-astringente-liquoroso	id.	— —	— —
22	id. da pasto	id.	Rosso-chiaro-asciutto astringente amabile	id.	— —	— —
23	1866 Bottigtia	Conti Gazzola	Rosso-chiaro asciutto liquoroso aromatico	Romagnano	Calcare	Corvina

Digitized by Google

ALCOOL 100 parti		RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A + 120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
in [illegible]	in peso					
3,0	10,5	2,028	0,254	87,472	Tumultuosa per giorni 14	
13,4	10,7	—	—	—	Tumultuosa per giorni 16 a tino aperto	
12,2	9,8	4,190	0,226	86,010	— —	
9,5	7,6	1,720	0,164	90,680	— —	Ordinario.
12,5	10,1	3,778	0,234	86,122	— —	
12,2	9,8	2,058	0,204	88,142	— —	Fino.
12,2	9,8	3,472	0,200	86,728	A tino aperto	

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERAT
24	1858 id.	id.	Rosso-chiarissimo aromatico dolce liquoroso	id.	id.	id.
25	1861 id.	id.	Rosso-chiaro aromatico-asciutto liquoroso	id.	id.	id.
26	1870 id.	id.	Rosso-chiaro asciutto dolce astringente	id.	id.	id.
27	id.	Chiampan Demetrio	Rosso-chiaro aromatico dolce-liquoroso	Soave	Calcare-argilloso in colle	Marzemina Bigolara
28	id.	Tomaselli Luigi	Rosso-chiaro aromaiico asciutto	Soave	Argilloso-calcare in piano	Marzemi[illegible] Moscata e Tu[illegible]biana
29	id.	Fratelli Carrara	Rosso-chiaro-dolce liquoroso-aromatico	Costegiola (Frazione di Soave)	Calcare in colle	— —
30	id. da pasto	Fratelli Visco	Rosso-chiaro-asciutto astringente	Soave	Argilloso in piano	Marzemina poca Turbi[illegible]

Digitized by Google

ALCOOL in 100 parte		RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A +120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
in volume	in peso					
9,4	7,5	6,950	0,188	85,550	id.	
11,9	9,6	4,488	0,260	85,912	id.	
13,1	10,5	5,016	0,198	84,484	id.	
11,5	9,2	6,536	0,354	84,264	Fermentazione lenta ed interrotta per 55 giorni	Uva riposata fino alla metà di gennajo e imbottigliato nei primi giorni di maggio.
12,3	9,9	2,122	0,430	87,978	Tumultuosa per giorni tre poi lenta	Per ogni botte veronese, brenti 8 Marzemina 3 Moscata 1 Turbiana. Due travasi dopo il primo colla macchina Borghesi e Ci. solforazione alle botti ad ogni travaso, al principio delle stagioni fredda e calda.
12,4	10,0	6,480	0,296	83,520	Lenta per 26 giorni	
12,3	9,9	2,530	0,252	87,570	Tumultuosa per giorni 15 a graspe immerse	L'uva dopo vendemmiata stette 4 giorni al sole.

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBRICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERATE
31	id. Bottiglia	id.	Rosso-chiarissimo dolce astringente-alcoolico-aromatico	id.	Argilloso in colle	Bigolara e poca Turbiana
32	1869 id.	id.	Bianco-ambraceo dolce liquoroso-aromatico profumato	id.	id.	Garganega e poca Turbiana
33	1867 Bottiglia	Fratelli Visco	Bianco-ambraceo aromatico-alcoolico asciutto	Soave	Argilloso-in piano	Turbiana
34	1870 da pasto	id.	Bianco-roreo asciutto	id.	id.	Molte qualità rosse
35	id.	id.	Bianco-ambraceo austero-asciutto-alcoolico	id.	Argilloso in colle e piano	Turbiana metà di colle, e metà di piano
36	id.	id.	Rosso-carico-asciutto astringente amaro	id.	Argilloso in colle	Molte qualità rosse
37	id.	Cometti Giovanni	Rosso-chiaro acquoso un po' astringente	Zevio, frazione di Persacco	Siliceo	Corvina, Durola, e Negrara
38	id.	Milani G.	Rosso-chiaro aromatico liquoroso-dolce	Castagnè, (frazione di Mezzane) Calesan	— —	Brepone per la maggior parte

Digitized by Google

ALCOOL 100 parti		RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A +120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
	in peso					
14,7	11,9	2,524	0,278	85,576	Lenta a più riprese	Il sapore rimase dolce sino all'aprile poi fermentò di nuovo e acquistò il sapore aspro. L' uva riposò sui tavoloni 40 giorni.
12,8	10,3	10,320	0,272	79,380	Lenta per 3 mesi	Imbottigliato nel 1871 gennaio. L'uva tenuta da ottobre 1869 a dicembre su tavoloni, spremuta al torchio, e il mosto dopo 20 giorni di freddo fu posto nell' arnaso e s'imbottigliò dopo un'anno.
16,4	13,2	4,142	0,224	82,658	Lenta senza graspe	Vendemmiata in 8bre 1867 torchiata in 9bre travasato dopo un anno, imbottigliato nel marzo 1870. Dopo 30 mesi si formò deposito nelle bottiglie.
10,7	8,6	1,282	0,044	91,118	id.	Vino di esperimento con mosto di prima spremitura, si travasò una volta, indi si pose in bottiglia.
15,0	12,1	2,054	6,060	85,846	Tumultuosa senza graspe	Vendemmiata nel 10 8bre 1870 spremuta il 18. Travasato due volte.
11,5	9,2	2,164	0,292	88,636	Tumultuosa per giorni 12 con graspe	Fermentò in botte chiusa, e si travasò due volte oltre la prima svinatura.
8,2	6,5	1,440	0,274	92,060	Tumultuosa per giorni 16 a graspe immerse	
0,8	8,7	7,316	0,192	83,984	— —	Sviluppava acido carbonico.

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBRICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERATE
39	id.	id.	Rosso-chiaro astringente asciutto	id.	— —	Brepone, Corvina
40	id.	id.	Rosso chiaro austero asciutto	S. Giacomo in Lavagno	— —	Corvina. Molinara
41	id. Bottiglia	Righi avv. Ett.	Rosso-chiaro-asciutto acidetto amabile	S. Pietro Incariano contrada Chiesa Lev.te	Calcare-marno-argilloso in colle	½ Marzemino ¼ Corvina ¼ Rossignola
42	id.	id.	Rosso-chiaro asciutto astringente	S. Pietro Incariano contr. Bolcana	Silico-argilloso Calcare in piano	Rossignola Corvina Negrara, Corvinona
43	1870 Bottiglia	Pasetti Domenico	Rosso-chiaro dolce un po' astringente	Colli di Montorio a levante	Calcare-argilloso siliceo	Corvina e poca Molinara
44	id. da pasto	Gianfranceschi fratelli	Rosso-chiaro astringente	Bardolino in colle	Siliceo-argilloso calcare	Varie
55	id. Bottiglia	id.	Rosso-chiaro-dolce-astringente	id.	id.	id.
46	id.	id.	Bianco-giallognolo-dolce-acidetto amabile	id.	id.	Rossara

Digitized by Google

ALCOOL a 100 parti		RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A +120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
in volume	in peso					
1,6	9,3	2,260	0,174	88,440	— —	
11,5	9,2	1,838	0,204	88,962	— —	
14,9	12,0	2,424	0,216	85,576	Tino coperto con stuoje graspe immerse senza mescolare	Sviluppava acido carbonico. Uve al graticciò per 20 giorni. Svinato dopo 8 giorni di fermentazione. Travaso ai primi gennaio, in aprile 2° travaso e imbottigliamento.
12,9	10,4	1,812	0,220	87,788	Tino aperto per 20 giorni	Si travasò in marzo.
[illegible],8	10,3	5,068	0,274	84,632	Lenta per 75 giorni senza mescolare	
11,3	9,1	1,746	0,148	90,154	Metodo vecchio	Travasato dopo 15 o 20 giorni.
2,4	10,0	7,566	0,216	88,434	id.	id.
2,7	10,2	3,004	0,144	86,796	Fermentò il solo mosto, con valvola nel tino	Sviluppava acido carbonico. Travasi dicemb., febbr., Magg., solforato il recipiente. Si aggiunse zucchero fino a 14° del Gleucometro. Si operò lo sgorgo dopo imbottigliato.

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBRICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERATE
47	id.	Conte Vela	Rosso-chiaro-aromatico-dolce-liquoroso	Grolla di Valpolicella in colle	Calcare-terroso di color bianco	Varie
48	id.	Conte Perez	Rosso-chiaro asciutto astringente	Negrara in colle	Argilloso-calcare	id.
49	id.	Goldshmit F.	Rosso-chiaro-asciutto astringente	Grolla di Valpolicella in colle	Calcare-terroso di color bianco	id.
50	1869 id.	Conte Perez	Rosso-chiaro-aromatico-dolce-liquoroso	Monte Pecana in Valpolicella	— —	id.
51	1870 da pasto	Conte Ravignana	Rosso-chiaro astringente asciutto	Valgatara in colle di Valpolicella	Calcare-siliceo argilloso	id.
52	id.	Cristini	Rosso-chiaro dolce astringente	Marano di Valpolicella	Calcare in colle	id.
53	1871 id.	Benini Dr. Ant.	Rosso-chiaro-acidetto astringente	Colognola	Argilloso in piano	Forzellina, Molinara, Negronza ed altre

Digitized by Google

ALCOOL in 100 parti		RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A +120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
in volume	in peso					
13,8	11,1	3,874	0,192	85,026	— —	
13,0	10,5	—	0,205	—	— —	
14,8	11,9	4,464	0,192	83,636	Fermentò in bottiglia	Imbottigliato nel maggio 1871.
11,8	9,5	9,046	0,262	81,454	— —	
12,0	9,6	2,044	0,206	88,356	— —	Le uve vennero solforate.
10,7	8,6	2,130	0,238	89,270	— —	
11,2	9,0	2,172	0,200	88,828	Tino scoperto	Uva non riposata.

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBRICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERATE
54	1864 Bottiglia	Bottagisio Giovanni	Rosso-chiaro-asciutto aromatico alcoolico	Bardolino	— —	Varie
55	1866 id.	id.	Rosso-bruno-asciutto amaro	id.	— —	id.
56	1867 id.	id.	Rosso-chiaro-asciutto aromatico	Lugana presso S. Martino (confine della provincia di Verona)	— —	id.
57	1865 id.	Ing. Pinchetti	Bianco-roreo asciutto amaro un poco aromatico	id.	Argilloso-in piano	Garganega, Turbiana Champagne e Reno in piccola quantità
58	id.	id.	Bianco-ambraceo asciutto-dolce aromatico	id.	id.	id.
59	1871 id.	id.	Bianco-ambraceo asciutto amaro-aromatico	id.	id.	id.
60	id.	id.	Rosso-bruno dolciastro astringente	id.	id.	Nera di Champagne

Digitized by Google

ALCOOL in 100 parti		RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A + 120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
in volume	in peso					
15,4	12,4	1,976	0,170	85,624	Per oltre un mese	L'uva sui graticci per 2 ½ mesi. Imbottigliato nel luglio dell'anno successivo.
12,5	10,1	2,138	0,238	87,762	id.	id. id.
14,9	12,0	1,898	0,186	86,102	— —	Un poco alterato id.
17,0	13,8	4,428	0,250	81,772	— —	Uve solforate. Pigiato nel dicembre, il mosto depositò in vasi aperti fino a marzo. Collocato in tre recipienti e sotterrato durante la guerra del 1866 e poscia imbottigliato. Uno diventò aceto, il n. 57 acquistò sapore amarognolo, il n. 58 rimase dolce.
13,9	11,2	8,198	0,280	80,602	— —	
13,4	10,8	1,562	0,150	87,638	Il solo mosto in vasi chiusi	Sviluppa acido carbonico. Uve solforate.
13,0	11,5	2,746	0,350	86,754	Per 20 giorni a tino aperto e graspe immerse	Sviluppa acido carbonico. L'uva riposò 15 giorni.

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBRICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERATE
61	id. da pasto	Trevisani Bernardo	Rosso-astringente sciutto	S. Pietro Incariano, situazione Vegri	Ciottoloso in piane	Varie
62	id.	id.	Rosso-chiaro astringente	id.	id.	id.
63	id.	id.	Rosso-chiaro-amaro astringente	Fumane	— —	— —
64	1871 da pasto	Trevisani Bernardo	Rosso-chiaro-astringente-amaro	Fumane	Ciottoloso in piano	— —
65	id.	id.	Rosso chiaro-asciutto sstringente	Gargagnago	Argilloso-calcare in scaglie	— —
66	id.	id.	Rosso-chiaro asciutto un poco astringente	id.	id.	— —
67	id. Bottiglia	id.	Rosso-dolce asciutto amabile	—	Calcare in colle	— —

Digitized by Google

ALCOOL in 100 parte		RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A +120,C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
in volume	in peso					
12,2	9,8	—	0,210	—	— —	
15,5	9,2	2,000	0,192	89,200	— —	
11,0	8,8	1,802	0,172	89,398	— —	
12,0	9,6	2,022	0,200	88,378	— —	
11,2	9,0	2,084	0,198	88,916	— —	
11,4	9,1	1,810	0,188	89,090	— —	
11,4	9,1	5,258	0,194	85,642	— —	

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERATE
68	id.	id.	Rosso-asciutto-astringente	Gargagnago	Ciottoloso in colle	— —
69	1870 id.	Ruffo Sperandio	Rosso-chiaro-dolce astringente abboccato	Colognola	Marnoso-Calcare in collina	**Forzellina, Molinara Negronza ed altre**
70	1871 id.	id.	Rosso-chiaro-dolce abboccato astringente	id.	id.	**id.**
71	id. da pasto	id.	Rosso-chiaro astringente	id.	id.	**id.**
72	id.	id.	Rosso-chiaro-acido astringente acquoso	Caldiero	Argilloso in piano	**Forzellina-Pelosetta Molinara, Corvina, Negronza**
73	id.	id.	Rosso-chiaro-astringente	id.	Argilloso in piano elevato	**id.**
74	1868 Bottiglia	Fratelli Rossato	Rosso-chiaro aromatico-asciutto-astringente	S. Pietro di Legnago	Argilloso in piano	**Moscata, Corvina ed altre**

Digitized by Google

ALCOOL in 100 parti		RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A +120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
in volume	in peso					
11,4	9,1	2,143	0,176	88,757	— —	
13,9	11,2	4,032	0,988	84,768	A tino coperto	Imbottigliato nell'Agosto 1871. Le uve riposate.
14,9	12,0	4,902	0,322	83,098	id.	
11,5	9,2	2,288	0,251	88,512	A tino scoperto	Uve non riposate. Sente di muffa.
10,2	8,2	1,672	0,276	90,128	id.	
10,2	8,2	1,960	0,246	89,840	id.	
13,5	10,9	4,264	0,352	84,836	A tino aperto. Fermentò a metodo vecchio	Sviluppava acido carbonico. Imbottigliato nel 1869.

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBRICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERATE
75	1871 Bottiglia	Avesani Luigi	Rosso-chiaro-aromatico-asciutto	S. Ambrogio	Calcare	— —
76	id. da pasto	Marchi Antonio	Bianco-dolce- asciutto-abboccato-piccante	Castelcerino di Soave	Calcare argilloso	Turbiana
77	id.	id.	Rosso-dolce asciutto aromatico	Cazzano di Tramegno	id.	Brepon, Corvina e Negronza
78	1870 Bottiglia	Bertoldi Antonino	Rosso-chiaro asciutto abboccato	Negrara	Calcare ghiajoso	— —
79	1871 id.	id.	Rosso-chiaro-asoiutto abboccato	id	Calcare marno-argilloso in colle	2/3 Corvina 1/3 Forzellina
80	id.	id.	Rosso-chiaro-asciutto un po' astringente	id.	id.	Varie
81	id.	id.	Rosso-chiaro asciutto abboccato	id.	id.	Corvina gentile

Digitized by Google

ALCOOL a 100 parti in volume	in peso	RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A + 120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
12,7	10,2	2,420	0,192	87,380	— —	
13,4	10,8	4,696	0,232	84,504	Tino aperto a graspe immerse	Le uve riposarono un mese. Sviluppava acido carbonico. Solforate le uve tre volte.
11,0	8,8	4,454	0,206	86,746	id.	Le uve riposarono un mese.
13,9	11,2	2,074	0,214	86,726	— —	
12,0	9,6	1,746	0,208	89,154	Recipienti chiusi con tappo idraulico, a graspe non immerse	Fu svinato quando il Gleucometro segnava 0°. La temperatura di fermentazione da 14° a 15°. Diminuita di 1/4 la quantità delle graspe appartenenti al mosto. NB. Tutti questi vini dal n. 79 al n. 85 sono vini d'esperimento.
10,4	8,3	1,944	0,176	89,756	Metodo vecchio	
11,4	9,1	1,178	0,186	89,722	Recipienti chiusi con tappo idraulico, a graspe non sommerse	Vedi il n. 79.

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBRICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERATE
82	id.	id.	Bianco-asciutto-abbocato	id.	id.	Forzellina
83	id.	id.	Rosso-astringente asciutto	id.	id.	Rossignola
84	id.	id.	Rosso-chiaro astringente	id.	id.	²/₃ Uva Veronese ¹/₃ Bianca comune
85	id.	id.	Rosso chiaro-asciutto abboccato	Settimo e Sausto	Silicio argilloso-calcare in piano e altipiano	²/₃ Corvina ¹/₃ in sorte
86	1872 id.	Fratelli Bertani	Rosso-chiaro asciutto abboccato	Grezzana di Valpantena	Argilloso-calcare	Corvina
87	1871 id.	id.	Rosso-chiaro-asciutto un po' astringente	id.	id.	id.
88	1870 id.	id.	Rosso-chiaro dolciastro un po' astringente	id.	id.	id.

Digitized by Google

ALCOOL in 100 parti		RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A +120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
in volume	in peso					
11,7	9,4	2,538	0,180	88,062	id.	Vedi il n. 79.
13,4	10,8	1,936	0,168	87,264	id.	Vedi il n. 79.
11,8	9,5	2,790	0,218	87,710	id.	Vedi il n, 79.
11,5	9,2	2,086	0,176	88,714	id.	Come al n. 79.
13,6	11,0	2,358	0,234	86,742	A tino coperto	Fermentazione di 8 giorni circa.
13,9	11,2	2,186	0,154	86,614	id.	id. id.
14,0	11,3	2,550	0,160	86,150	id.	id. id.

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERATE
89	1869 id.	id.	Rosso-chiaro-abboccato-liquoroso-aromatico	id.	id.	id.
90	id.	Dr. Gelmetti Marco	Rosso-chiarissimo dolce abboccato	Bardolino	Calcare-siliceo argilloso	Rossetta
91	id.	id.	Rosso-chiarissimo astringente asciutto	id.	id.	Rossara
92	id.	id.	Rosso-chiaro-asciutto astringente	id.	id.	Corvina
93	1872 id.	id.	Rosso-chiarissimo asciutto astringente	id.	id.	— —
94	1870 da pasto	Fornasa Ing. Vincenzo	Rosso-astringente legermente amaro	Pressana	Tenace poco Calcare	Corvinella
95	1871 id.	id.	Rosso-dolciastro astringente	id.	Id.	id.

Digitized by Google

ALCOOL in 100 parte		RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A +120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
in volume	in peso					
13,9	11,2	4,052	0,198	84,748	id.	id.
12,9	10,4	3,712	0,142	85,888	A tino chiuso	Fermentazione di 6 giorni circa.
13,0	10,5	1,710	0,174	87,790	id.	id.
12,5	10,1	3,348	0,162	86,552	id.	id.
13,0	10,5	2,218	0,208	87,282	— —	
10,5	8,4	2,066	0,198	89,534	A tino chiuso	Imbottigliato nel maggio successivo.
10,6	8,5	2,078	0,186	89,422	id.	id.

Digitized by Google

NUM. PROGRESS.	DENOMINAZIONE DEL VINO ED EPOCA DI FABBRICAZIONE	PROPRIETARIO	CARATTERI FISICI DEL VINO	PROVENIENZA	QUALITA' DEL TERRENO	UVE ADOPERATE
96	1872 id.	Piccini Domenico	Rosso-chiaro astringente	— —	— —	— —
97	id.	id.	Rosso-chiaro astringente amaro-asciutto	Orgiano in colle	— —	— —
98	1871 id.	id.	Roseo-chiaro-dolce aromatico-asciutto	id.	— —	— —
99	id.	id.	Bianco-roseo-aromatico alcoolico asciutto	id.	— —	— —
100	1872 da Pasto	Rossi Dr. Carlo	Rosso-chiaro-asciutto astringente abboccato	Quinto di Valpantena	— —	— —

NB. Le indicazioni di vino *da pasto* e da *bottiglia* furono date dai rispettivi proprietarj.

Digitized by Google

ALCOOL in 100 parte		RESIDUO DELL'EVAPORAZIONE A +120 C.	CENERI	ACQUA	MODO DI FERMENTAZIONE	Osservazioni
in volume	in peso					
10,0	8,0	2,094	0,190	89,906	— —	
11,4	9,1	2,138	0,196	88,762	— —	
12,2	9,8	3,628	0,244	86,572	— —	
14,8	11,9	2,844	0,182	85,256	— —	
11,0	8,8	2,166	0,234	89,034	— —	

Digitized by Google

Sulla distillazione secca del formiato calcico;

di A. LIEBEN ed E. PATERNO'

Non è guari uno di noi, insieme ad A. Rossi, ha dimostrato che trattando con idrogeno nascente i prodotti della distillazione secca del formiato calcico, condensati con un miscuglio frigorifero, si otteneva alcool metilico (1). Allo stesso risultato è pervenuto anche Linnemann (2). Sulla natura dei prodotti liquidi che si ottengono in questa operazione, non fu intrapresa alcuna ulteriore ricerca, ed infatti questo studio presenta alcune difficoltà, in quantocchè la quantità dei prodotti liquidi della distillazione è relativamente molto piccola. Noi abbiamo ora colmato questa lacuna, e sebbene il nostro esame, per la cagione sopradetta, non sia stato punto esaurito e noi non fossimo ancora in condizione di dar ragione di tutte le sostanze che prendono origine; purtuttavia la conoscenza delle trasformazioni che subisce un corpo così semplice come l'acido formico, presenta tale interesse che non crediamo di dover differire più oltre la nostra pubblicazione. Il risultato principale a cui siamo pervenuti, è, che fra i prodotti liquldi della distillazione del formiato di calcio, si trova *alcool metilico* non solo, ma anzi è questo l'elemento principale. Per conseguenza il risultato cennato delle precedenti ricerche, per quanto siamo esatti i fatti comunicativi, pure perde il suo valore, perchè ora manca la prova che l'aldeide formica trattata con amalgama di sodio ed acido solforico diluito si trasformi in alcool metilico. Una tale trasformazione resta naturalmente sempre possibile ed anche teoricamente probabile; però dopocchè dalle presenti ricerche risulta che fra i prodotti della distillazione del formiato calcico, si trova già bello e formato l'alcool metilico, e *senza* il trattamento coll'idrogeno nascente se ne può separare una quantità quasi eguale a quella ottenuta nelle precedenti ricerche *dopo* un tale trattamento, la conclusione, dedotta dalla presenza dell'alcool metilico, che l'aldeide formica si trasformi in alcool metilico, non è più ammessibile, ed è ora necessario per avere una tale prova, di preparare prima l'aldeide formica pura (esente d'alcool metilico) e di provare la sua trasformazione in alcool metilico.

(1) Gazz. Chim. t. I, p. 164.
(2) Annalen der Chemie und. Pharmacie, t. CLXI, p. 15.

Digitized by Google

Diamo ora la descrizione di una esperienza fatta con ogni cura.

Gr. 170 di formiato calcico, polverizzato e seccato a 100°, furono sottomessi alla distillazione secca per porzioni di 10 grammi in stortine di vetro scaldate sul carbone. I vapori furono condotti per mezzo di un lungo tubo, circondato da un miscuglio frigorifero, in un recipiente anch'esso raffreddato da un simile miscuglio, dal quale solo i gas non condensabili potevano sfuggire passando per acqua raffreddata. Le operazioni furono del resto condotte come nel lavorò fatto precedentemente da uno di noi con Rossi, solamente con lentezza maggiore; la distillazione di 10 gr. durava quasi un'ora. Nel corso delle 17 operazioni si raccolsero nel recipiente circa 12c.c. di un liquido, formato da uno strato giallo chiaro, miscibile con l'acqua, sul quale erano sospese alcune gocce di un liquido bruno oscuro. I gas non furono raccolti. Come è noto Berthelot (1) li ha precedentemente esaminato.

Il prodotto condensato da una parte, e dall'altra parte l'acqua per la quale avevano passato i gas, furono scaldati a bagno maria con un refrigerante ascendente, inmodocchè i vapori dovevano passare prima pel refrigerante, ove venivano condensati per la maggior parte, poscia per un tubo raffreddato da un miscuglio frigorifero e finalmente, prima che potessero svilupparsi, attraversavano un apparecchio a bolle ripiene d'acqua. Lo scopo di questa operazione fu di separare i gas assorbiti, come pure l'aldeide formica, dai prodotti meno volatili. Con tuttociò si condensò nel tubo raffreddato col miscuglio frigorifero solamente una goccia di un liquido di odore fortemente aldeidico, e di sapore bruciante (Bisogna accennare che, a causa di soventi mancanze di neve, la preparazione del prodotto grezzo non potè procedere rapidamente e per la stessa ragione le esperienze successive non poterono intraprendersi subito; è quindi possibile, che malgrado la buona chiusura dei vasi, nel corso di alcune settimane si sia perduta un poco di aldeide formica).

Il prodotto condensato, cioè i 12c.c. accennati, e l'acqua, che

(1) Egli ottenne nella distillazione del formiato baritico: ossido di carbonio, idrogeno, anidride carbonica, etilene, propilene e gas delle paludi, però, nelle diverse esperienze ed anche durante una esperienza, in rapporto variabile; sembra che i due gas cennati i primi erano in quantità maggiore (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIIX, p. 188.)

Del resto Berthelot ha operato in modo diverso da noi, distillando in una volta grandi quantità di formiato baritico, con che forse la qualità, ma in ogni modo la relativa quantità dei prodotti deve variare.

Digitized by Google

ambedue non scemarono sensibilmente in quantità per l' operazione sopradetta, furono mischiati per quindi separare più facilmente e completamente la parte del prodotto solubile nell'acqua dall'olio bruno sopracennato. Colla filtrazione attraverso un filtro bagnato l'ultimo fu trattenuto, sebbene il filtrato passasse un poco torbido. Noi ritorneremo in seguito su quest'olio, la quantità del quale è molto scarsa.

Il liquido acquoso filtrato fu quindi sottoposto ad una serie di distillazioni, con che ne passava sempre quasi la metà e poi alle prime porzioni passate fu aggiunto carbonato potassico sino a saturazione. Allora si separò uno strato alcoolico, che fu tolto, mentre la soluzione del carbonato potassico sottostante fu adoperata per la seconda porzione della distillazione e questa fu nuovamente distillata. Si continuò ad operare in questo modo, sino a che fu separata l'intera quantità della sostanza alcoolica.

I residui della distillazione erano colorati in giallo, specialmente nelle prime distillazioni e coll' aggiunta del carbonato potassico, si separavano anche piccole quantità di materia untuosa bruna: i successivi residui delle distillazioni erano chiari ed incolori. La colorazione deve attribuirsi senza dubbio a tracce dell' olio accennato sopra, che non furono completamente eliminate per filtrazione e di cui qualche traccia potè rimanere disciolta.

Quest' olio è in parte trasportato nella distillazione col vapor d'acqua e quindi se ne trovano tracce anche nelle prime frazioni ottenute nelle prime distillazioni. Esso fu tolto sempre prima dell'aggiunta del carbonato potassico, per quanto fu possibile, per mezzo di una pipetta, però non si potè impedire che ne passassero tracce nello strato alcoolico separato per mezzo del carbonato potassico, come pure dell'altra parte un poco di esso rimaneva nel distillato acquoso e per le successive distillazioni produceva il passaggio di goccioline oleose nelle prime frazioni distillate ed il coloramento giallo del residuo. Nelle distillazioni ulteriori, dove questo olio non era più presente in modo sensibile, i prodotti distillati erano chiari e separavano solamente per l'aggiunta della potassa un strato, e non si coloravano più i residui delle distillazioni.

La quantità riunita della sostanza alcoolica separata nel modo descritto per mezzo del carbonato potassico era allo stato grezzo ed umido di gr. 5. Essa fu liberata dall' acqua per la digestione e successiva distillazione col carbonato potassico fuso e colla calce. Il suo punto di ebollizione fu trovato da 66 a 68°. Nella prima

Digitized by Google

distillazione rimase una piccolissima quantità di un liquido bruno più difficilmente volatile, che fu aggiunto al sopracennato olio bruno insolubile, col quale era indubitatamente identico. La sostanza alcoolica dal punto di ebollizione, dall'odore, dalla proprietà di mischiarsi in ogni proporzione con l'acqua e di essere separata dalla soluzione acquosa per mezzo del carbonato potassico, fu riconosciuta come *alcool metilico*. Per togliere su questo riguardo qualunque dubbio la sostanza alcoolica fu chiusa e scaldata in un tubo chiuso con acido jodidrico del p. sp. di 1,7 dove si scioglie completamente. Si separò così uno strato pesante, che fu tolto e lavato prima con acqua alcalina poi con acqua pura ed infine fu disseccato sul cloruro di calcio. Nella distillazione passò quasi completamente presso 43°. Il suo peso specifico era così grande che il cloruro di calcio vi galleggiava.

Queste proprietà mostrano chiaramente, che la sostanza è joduro di metile, ciò che fu confermato dalla seguente determinazione di jodio.

gr.0,5342 di sostanza scomposta per lo scaldamento in tubi chiusi con amilato sodico, fornirono gr.0,8777 di AgI e gr.0,0019 di Ag da cui si calcola che la sostanza conteneva:

89,21 per % di jodio.

La teoria per joduro di metile richiede:

89,44.

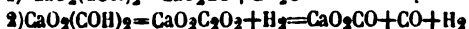
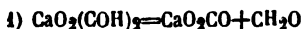
Infine per l'azione del joduro di metile sull'ossalato di argento fu ottenuto dell' ossalato metilico; che nella distillazione si rapprese ben tosto in cristalli nel recipiente.

La formazione dell'alcool metilico qui dimostrata per la distillazione secca del formiato calcico si spiega nel modo più semplice ammettendo, che si formino contemporaneamente idrogeno e aldeide formica che allo stato nascente si combinano tra loro per la più gran parte (1).

(1) Secondo questa interpretazione il processo chimico che ha luogo nella distillazione secca del formiato di calcio potrebbe rappresentarsi colle seguenti equazioni:

1) $CaO_2(COH)_2 = CaO_2CO + CH_2O$

2) $CaO_2(COH)_2 = CaO_2C_2O_2 + H_2 = CaO_2CO + CO + H_2$

Digitized by Google

Si potrebbe aspettare, che lo sviluppo dell' idrogeno corrispondesse ad ossalato calcico formato come prodotto intermedio ; noi non abbiamo esaminato ciò, ma abbiamo visto, che il residuo rimasto infine nella storta era costituito di carbonato calcico con un poco di carbone separatosi. Il carbone appare qui come ultimo prodotto di una serie di condensazioni che hanno luogo per eliminazione degli elementi dell'acqua fra le molecole dell'aldeide formica forse anche coll'intervento di quelle dell' alcool metilico. Fra tali prodotti di condensazione che stanno fra l'aldeide formica e l'alcool metilico da un lato, ed il carbone dall'altro lato, e che si sono ancora combinati con l'idrogeno nascente, sono da considerarsi l'etilene ed il proprilene, che secondo Berthelot si formano nella reazione, come pure l'olio bruno precedentemente accennato, che si trova nel distillato liquido e che ora noi considereremo un po meglio. La parte del distillato liquido miscibile con acqua, che costituisce la porzione principale, è costituita come noi crediamo, unicamente di alcool metilico, acqua (che si forma in parte nella reazione, ed in parte proviene dalla non completa essiccazione del formiato calcico) ed un poco di aldeide formica.

Noi non abbiamo per lo meno nelle esperienze descritte, potuto dimostrare la presenza di altre sostanze.

L' olio bruno oscuro era in verità in quantità molto più piccola, di quella che sarebbe stata necessaria per una ricerca completa, quindi abbiamo istituito le seguenti esperienze, che almeno serviranno come punto di partenza nelle ricerche future.

L'olio fu lavato agitandolo con acqua e poscia fu distillato col vapor d'acqua. Passò un olio giallo chiaro che galleggiava sull'acqua. Nelle frazioni di acqua distillata successivamente l'olio era sempre più scarso e anche un poco più oscuro. Come residuo rimase una sostanza oscure resinosa. Noi crediamo probabile, che nella distillazione con l'acqua non sia avvenuta alcuna reazione chimica, ma solamente una separazione delle sostanze già esistenti. L' analisi dell' olio distillato due volte col vapor d' acqua, e disseccato sul cloruro di calcio, il quale è giallo chiaro, più leggiero dell'acqua, e dotato di un odore piuttosto forte che rammenta questo dello spirito di legno del commercio e del catrame, diede i seguenti risultati:

gr.0,2862 diedero gr.0,868 di CO_2 e gr.0,2902 di H_2O.

Digitized by Google

In 100 parti:

	Trovato	$C_{18}H_{30}O$	$C_{18}H_{28}O$
Carbonio	82,71	82,44	83,07
Idrogeno	11,26	11,45	10,77
Ossigeno		6,11	6,16

La bollicina di vetro, per essere sicuri della combustione completa, conteneva insieme alla sostanza del clorato potassico.

Questa analisi mostra, che la sostanza è ricchissima di carbone ed è di composizione complessa; essa è forse un miscuglio e le formole addotte non debbono prendersi punto come provate, ma solo danno il rapporto atomistico.

In un miscuglio frigorifero a—12° la sostanza non si solidifica, ma diventa densa. Essa brucia con fiamma splendentissima. Il sodio vi agisce svolgendone idrogeno e dà un liquido bruno denso, dal quale però non si separarono cristalli pel raffreddamento; aggiungendo acqua sembra riprodursi la sostanza primitiva. Il bromo vi agisce senza svolgere acido bromidrico. L'acido solforico l' annerisce. Il percloruro di fosforo forma con riscaldamento un liquido violetto intenso, che diviene bleu in alcuni punti e pel riscaldamento annerisce svolgendo un poco di acido cloridrico; aggiungendo acqua si separa un olío bruno.

Sembra del resto, che la sostanza purificata per mezzo del vapor d'acqua sia distillabile, e noi crediamo, che il suo esame, se si riuscisse di averne una quantità un poco maggiore, potrebbe farsi senza difficoltà insormontabile.

Infine vogliamo accennare alcune esperienze di controllo, che noi abbiamo fatto col formiato di calcio adoperato.

Il formiato calcico fu ottenuto da acido formico preparato col processo di Berthelot modificato da Lorin. L'analisi mostrò la sua purezza.

In 100 parti:

	Trovato	$Ca(CHO_2)_2$
Carbonio	18,37	18,46
Idrogeno	1,59	1,53
Ossigeno	—	49,34
Calcio	30,74	30,77

Digitized by Google

Inoltre ne furono trattati gr.85 con acqua e distillati in un pallone; il liquido distillato fu per distillazioni successive e trattamenti delle prime porzioni con carbonato potassico esaminato nel modo precedentemente descritto per vedere di separarne qualche poca di sostanza alcoolica. Come era da aspettarsi, con formiato calcico puro, non si potè separare alcuna traccia di tale sostanza. Non può quindi nemmeno in questo riguardo rimanere alcun dubbio, che l'alcool metilico sopra rinvenuto provenga dalla distillazione secca del formiato calcico e che non sia quindi da attribuirsi a qualche impurezza.

A. WUELLNER — Della produzione degli spettri di diversi ordini, dei gas racchiusi nei tubi di Geissler.

(Poggendorff's Annalen t. CXLVII, p. 321 e Archives t. XLVI, p. 125)

L'autore avendo precedentemente stabilito che un gas racchiuso in un tubo di Geissler, e reso luminoso dal passaggio della scarica elettrica, può dare più spettri differenti, cioè uno spettro a fasce o di primo ordine, uno spettro a linee splendenti o di secondo ordine, ed uno spettro continuo, si occupa nella presente memoria della ricerca della causa determinante della produzione dell'uno o dell'altro di questi spettri, e dei legami che possono esistere fra questa modificazione, che sembra avverarsi nel potere emissivo del gas, e il modo particolare della scarica.

Poichè lo spettro a fasce si osserva quando la corrente d'induzione attraversa il gas (ossigeno, idrogeno, o azoto) sotto una pressione debolissima, mentre che lo spettro a linee splendenti apparisce sotto una pressione più forte e facendo uso di una bottiglia di Leyda, Wüllner aveva in principio creduto di poter ammettere con Plücker che il primo corrispondeva ad una temperatura più bassa, ed il secondo ad una più alta, il quale modo di vedere pareva confermato dal fatto che le linee splendenti si mostrano ancora ad elevatissime pressioni contemporaneamente allo spettro continuo, che evidentemente indica una temperatura altissima. Dall'altra parte però Wuellner aveva osservato che lo spettro lineare nei casi dei composti del carbone era preceduto da una estinsione dello spettro a fasce che sembrava indicare un abbassamento di temperatura. Da questi fatti contradittori risultava già che non doveva attribuirsi a variazioni di temperatura la produzione di differenti spettri d'uno stesso gas, cosa di cui il Wuellner si è assicurato con una serie di esperienze fatte con tubi di Plücker, nella cui porzione capillare aveva introdotto la saldatura d'una pinsa termoelettrica, poichè alle pressioni medie, di mm.300 a mm.400, lo scaldamento prodotto dal passaggio della scarica e misurato dalla intensità della corrente termo-elettrica si trovò essere più debole adoperando la bottiglia di Leyda che non adoperandola.

Il fatto che un solo e medesimo tubo di Geissler racchiudente un solo gas allo stato di purezza può dare simultaneamente lo spettro di primo ordine e quello di secondo, conduce ad ammettere che non sono le stesse porzioni della massa gassosa incendescente che danno successivamente l'uno o l'altro di questi spettri, ma che

Digitized by Google

questi hanno piuttosto la loro origine in due porzioni distinte della scarica, il tratto di fuoco produce lo spettro a fascê e guaina luminosa e la scarica diffusa lo spettro a fasce. Le esperienze dell'autore pare confermino pienamente questa ipotesi.

Apparecchi. Invece di adoperare i tubi di Plücker e volendo evitare qualsiasi influenza perturbatrice proveniente dal passaggio della scarica per un condotto capillare, il Wuellner ha fatto uso di tubi cilindrici del diametro di 20mm. circa e con elettrodi distanti 75mm. Questi tubi erano muniti di due tubulature, con robinetti di vetro comunicanti, l'una col gassometro racchiudente il gas attraverso ad un apparecchio disseccante con anidride fosforica, l'altra con la pompa a mercurio di Geissler. Allato al tubo di Geissler collocato davanti la fessura dello spettroscopio, si era disposto uno specchio girante che indicava il modo della scarica. Le esperienze furono fatte con l'azoto o ciò che è lo stesso, con l'aria, poi con l'ossigeno e l'idrogeno.

Aria. Il tubo di Geissler essendo riempito d' aria secca a 5mm. di pressione, le correnti inverse del rocchetto di Ruhmkorff lo attraversano tutte e due; separate dallo specchio girante, ma seguentisi immediatamente senza intervallo sensibile, i due getti parevano a presso a poco egualmente luminosi. I due barlumi positivi giungevano sino ai $^{3}/_{5}$ della lunghezza del tubo; in mezzo all'intervallo dei due elettrodi si distendevano quindi l'uno sull'altro, ciò che si riconosceva senza bisogno dello specchio girante dal maggiore splendore della parte media del tubo. Dirigendo su questa lo spettroscopio si osservava lo spettro a fasce ordinario dell' azoto molto bello e sviluppato.

Aumentando la pressione sino a 30mm. non si aveva altro cambiamento che nella diminuizione dello splendore. Sotto questa pressione le correnti opposte passavano ancora tutte due, ma la corrente di chiusura già più debolmente di quella di apertura. L'introduzione d'una bottiglia di Leyda non portava sensibile modificazione all'apparenza del getto, ma nello specchio girante si distinguevano un certo numero di scariche parziali che erano ancora delle scariche di quantità, variando la loro larghezza nello specchio girante colla velocità della sua rotazione: si osservava ancora sempre lo spettro a fasce.

Al di là di questa pressione lo getto non occupava più l'intiero diametro del tubo, a 50mm. la corrente di chiusura passava ancora debolmente, la luce si era impallidita e non si vedeva più che il bleu e il violetto dello spettro. A 85mm. la corrente non dava che un sottile filetto luminoso secondo l'asse del tubo, lo specchio girante indicava sempre una scarica di quantità e nello spettro non si vedevano più che le scanellature bleu e violette.

A questo momento, l'introduzione d'una forte bottiglia di Leyda nel circuito era seguita immediatamente dall'apparizione di un tratto di fuoco; nello spechio girante si distinguevano due scintille: l'una retta, l'altra a zig-zag bianche e splendentissime, e per nulla allargate dalla rapida rotazione dello specchio. La seconda scintilla era seguita da una debole scarica di quantità. Contemporaneamente alla scintilla si vedevano comparire delle strie splendenti dello spettro di secondo ordine dell'azoto. Prima si mostrano le più splendenti del gruppo delle strie verdi colla esclusione delle strie rosse, gialle, bleu e violette, ma con gli ultimi vestigi dello spettro a fasce, cioè un campo verde pallido e le scanelature bleu e violette molto affievolite. A 140mm., sempre con la bottiglia di Leyda, la guaina sparisce completamente e il tratto di fuoco divenuto più splendente dà uno spettro a linee interamente sviluppato e di uno splendore vivissimo.

A 160mm. la scarica della bottiglia di Leyda non passa più; senza la bottiglia il getto a questa pressione ed anche a 180mm., è lo stesso di quello che era a 85mm. cioè un filetto di luce diffusa, rossa e pallidissima.

Ciononostante, a 180mm. un tratto di luce bianca, ma debolissima comincia a mostrarsi sul bordo della scarica diffusa, elargata nello specchio. A 200mm. si pro-

Digitized by Google

ducono perfino delle scintille propriamente dette, seguite sempre da una scarica di quantità. Allo spettroscopio, si vedono le strie vèrdi più splendenti dello spettro a linee dell'azoto projettantesi sul rimanente dello spettro a fasce.

Aumentando la pressione, il tratto di fuoco si produce con più regolarità e splendore, mentre che la guaina tende a sparire quasi completamente. A 280mm. le scanalature non appariscono più che per intervalli, ma al contrario lo spettro a linee ha attinto a presso a poco il suo intero sviluppo dal giallo sino al violetto.

Allo specchio girante, si distinguono sino a sei tratti luminosi diversi, ma la scarica diffusa non appare che raramente. A 350mm. ed al di là, lo specchio non indica più la menoma scarica di quantità, ed egualmente non si percepisce più alcuna traccia dello spettro a fasce, mentre che al contrario lo spettro a linee splendenti si mostra nel suo splendore.

A partire da 500mm. quest'ultimo si projetta sopra un fondo luminoso continuo.

La corrente attraverso il tubo si può fare passare sino ad una pressione di 600mm.

Queste esperienze mostrano che in un largo tubo, ripieno d'aria, le variazioni degli spettri sono determinate dal modo particolare della scarica. Con la scarica continua, che nell'aria a pressione ordinaria, forma una guajna tutto all'intorno del getto, non si osserva mai altro che lo spettro a fasce dell'azoto; con la scintilla propriamente detta o il tratto di fuoco, non si ottiene che lo spettro lineare. Lo spettro a linee è quindi proprio del tratto di fuoco, mentre che quello a fasce appartiene alla guaina.

Ossigeno. L'ossigeno destinato a queste esperienze fu preparato scaldando un miscuglio di perossido di manganese con cloruro di potassio, proveniente da preparazioni anteriori, con clorato potassico, e fu purificato facendolo passare per una boccia contenente una soluzione di potassa.

Il tubo di Geissler contenente l'ossigeno al massimo di rarefazione si riempie interamente, al passaggio della corrente, di un barlume biancastro pallidissimo, le due correnti passano egualmente ed in modo continuo. Nello spettroscopio si osservano alcune fasce gialle e verdi debolissime, delle quali alcune possono essere attribuite all'acido carbonico, mentre le altre non appartengono certamente nè a tal gas nè all'azoto. Alla pressione di 5mm. a cui l'azoto e l'idrogeno danno uno spettro a fasce molto splendente, queste fasce spariscono. Lo spettro dell'ossigeno a questa pressione è difficilissimo a determinarsi a causa della intensità debolissima, e pare comporsi di un campo luminoso continuo molto pallido che va dal giallo sino al cominciamento del bleu. Il tubo è allora completamente riempito di un barlume giallo verdastro; allo specchio girante il passaggio delle due correnti sembra perfettamente continuo. A questa pressione non è ancora possibile di fare passare la scintilla d'una bottiglia di Leyda e di avere un tratto di fuoco.

È lo stesso sino a 20mm. Ciononostante a partire da 15mm. si vede apparire nell'asse del tubo un debole filetto rosa, circondato dal barlume verdastro che riempie il rimanente del tubo. La presenza di questo filetto rosa non modifica nulla allo spettro, il quale è ancora un debole campo luminoso della medesima estensione, e lo specchio girante indica sempre una scarica continua, di quantità.

A 20mm. l'introduzione nel circuito d'una bottiglia di Leyda provocò l'apparizione di una debole scintilla. Allo specchio girate, si riconobbe che la scarica si stabilì sotto forma d'un tratto di fuoco immediatamente seguito dalla corrente continua. La produzione del tratto di fuoco determinò immediatamente l'apparizione di alcune delle strie dello spettro a linee dell'ossigeno (Plücker); si videro subito, la strie rosso chiara, e le due strie nel verde.

Inoltre si vede sempre il campo verde continuo che comincia un poco al di là di Oα, separato da questa stria da una fascia oscura.

A 30mm. la scintilla per la quale si stabilisce la scarica, diventa più splendente, e lo spettro a linee dell'ossigeno si completa per l'apparizione di diversi strie bleu e

Digitized by Google

violette. La guaina verdastra sussiste, dando sempre lo stesso campo continuo. A 4mm. e senza bottiglia, la luce non riempie più interamente il tubo, ma forma un cilindro del diametro di circa 1cm., contemporaneamente la fascia luminosa corrispondente nello specchio girante a ciascuna scarica consecutiva è meno allargata che prima per la rotazione di questo specchio. Lo spettro è sempre continuo, estendendosi dal verde giallo sino a vicino del posto occupato nello spettro dell' idrogeno dalla stria Hβ. Il tratto di fuoco che a questa pressione si ottiene introducendo la bottiglia di Leyda è splendentissimo ed ancora avvolto dalla guaina verdastra: esso dà tutte le strie dello spettro dell'ossigeno descritto da Plücker, tranne fosse una o due.

La guaina verde si traduce sempre nel fondo luminoso continuo che appare dietro queste strie splendenti.

A 130mm. non si può fare più passare la scarica della bottiglia, che in modo del tutto irregolare; però si ottiene allora, anche senza bottiglia, una debole scintilla avvolta d'una guaina vacillante. Nello specchio girante, si osserva una linea brillante seguita da un campo luminoso. Lo spettro è lo stesso che con la bottiglia a 20mm.

Quando a questa pressione si riesce a far passare la scarica della bottiglia di Leyda, si ottiene un tratto di fuoco abbagliante ed un magnifico spettro a linee distaccatesi in un fondo continuo piuttosto chiaro.

Si ha una prova della purezza dell' ossigeno sottomesso a questa esperienza nel fatto che malgrado la eccessiva intensità di quest'ultimo spettro, non vi si possono riconoscere che barlumi quasi impercettibili provenienti delle strie estranee all'ossigeno e che forse potrebbero derivare da deboli tracce di azoto abbandonato dall'acqua del gasometro.

Continuando ad aumentare la pressione, il tratto di fuoco diviene sempre più splendente; a 230mm. e senza la bottiglia di Leyda, come è naturale, lo spettro di Plücker è assolutamente completo. La corrente traversa il tubo sino a che la pressione è giunta a 500mm.

Questi risultati confermano quindi le conclusioni a cui il Wüllner era arrivato con l'aria. Infatti le linee splendenti dell'ossigeno appariscono solamente con la scintilla propriamente detta o il tratto di fuoco, e il numero aumenta di più in più con lo splendore della scintilla. L'ossigeno però non dà uno spettro a fasce propriamente detto, come quelli dell' idrogeno e dell' azoto, ma solamente uno spettro continuo pallido, che forse non pare interrotto che a causa della sua troppo debole intensità luminosa.

Idrogeno. Questo gas fu preparato con zinco puro e acido solforico diluito e con l'aggiunta di alcune gocce di cloruro di platino; era introdotto nel gasometro dopo aver passato per una soluzione di nitrato di argento.

Il tubo spettrale, dopo essere stato lavato sufficientemente con idrogeno secco, fu riempito di questo gas sotto la pressione di 5mm. Le due correnti lo traversavano allora con intensità eguale.

Lo specchio girante indicava solamente la scarica continua di quantità ed il tubo era riempito di una luce biancastra. Lo spettroscopio dà uno spettro a fasce molto splendente ed identico a quello precedentemente descritto dall' autore stesso come spettro di prim'ordine dell'idrogeno, salvo che non vi si trova la minima traccia delle linee Hα, Hβ, Hγ che si trovano quasi sempre nelle esperienze precedenti fatte coi tubi di Plücker. È questa una prova evidente che questo spettro a fasce appartiene ad uno dei due modi particolari della scarica attraverso l' idrogeno e lo spettro a tre strie brillanti ad un altro.

Il modo di scarica resta lo stesso sino a 50mm. ed anche sino a 60mm. le due correnti d'induzioni traversano il tubo senza interruzione e lo specchio girando anche rapidissimamente, non indica alcuna discontinuità. Lo splendore del getto diventa di più in più debole, non si osserva più nello spettroscopio che un campo luminoso

Digitized by Google

pallido dalla stessa estensione dello spettro a fasce. L'introduzione di una bottiglia di Leyda nel circuito non produce più in questo momento modificazione notevole tranne che il getto è un poco più concentrato. A 80mm. non si ha più che la corrente di apertura formante un cilindro luminoso di 1cm. di diametro.

Aggiungendo la bottiglia di Leyda la corrente di chiusura ricompare sebbene più lenta dell'altra; nello stesso tempo la scarica è di durata più lunga, poichè si slarga maggiormente nello specchio girante. Nello spettroscopio non si ha quasi più nulla. Lo stesso si ha sino a presso 250mm., le tre linee splendenti non compariscono ancora, sebbene si cominci a vedere una scintilla d' un' apparenza particolare. Sino a 350mm. non vi sono dei cambiamenti veramente notevoli anche introducendo la bottiglia di Leyda. A queste pressioni però, il tratto di fuoco è già avanzato nel tubo e lo traversa alle volte dall'un polo all' altro. In quest' ultimo caso, si vedono allo spettroscopio le due strie $H\alpha$ e $H\beta$ in un fondo continuo pallidissimo. L' uso della bottiglia di Leyda dà allora una scintilla splendente circondata da una guaina luminosa, e lo spettro è quello ordinario dell' idrogeno composto delle tre strie $H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$. di cui le due ultime sone già notevolmente slargate.

Lo stesso spettro si ottiene a 500mm. senza bottiglia di Leyda: a questa pressione introducendo il condensatore si ottiene uno spettro continuo quasi interamente sviluppato.

Queste esperienze che confermano completamente le altre precedenti del Wüllner, dimostrano che il tratto di fuoco è la causa determinante dello spettro a linee splendenti come per l'aria e l'ossigeno.

Conclusioni teoretiche. Dalle esperienze precedenti sull'aria, l'ossigeno e l'idrogeno risulta bene stabilito che *lo spettro a linee brillanti di gas (spettro di primo ordine) non appare che quando la scarica elettrica si opera sotto la forma di tratto di fuoco o corrente di tensione, mentre che la guaina o scarica di quantità dà invariabilmente lo spettro a fasce del gas (spettro di secondo ordine).*

Questa produzione di due spettri differenti per un solo e stesso gas può spiegarsi senza che sia necessario di ammettere una modificazione particolare del potere emissivo del gas. Infatti Zoellner ha dimostrato che lo spettro di un gas ad una temperatura determinata deve dipendere essenzialmente dalla spessezza o dalla densità dello strato luminoso e che in ogni caso una diminuizione nella spessezza o densità di questo strato d'aria deve avere per effetto di ridurre lo spettro a un certo numero di strie brillanti corrispondenti alle lunghezze d' onde, per le quali il gas presenta il massimo del suo potere emissivo. Queste variazioni nella spessezza o la densità dello strato luminoso sono la causa principale della produzione degli spettri di diverso ordine nei tubi di Geissler; nel tratto di fuoco non vi ha che un piccolo numero di molecole che emettono della luce, mentre che nella scarica diffusa una gran parte della massa gassosa contenuta nel tubo divenuta luminosa.

Quanto allo spettro continuo dei gas ad alta pressione, l'autore ammette che esso sia il risultato della temperatura elevata e dello splendore del getto gassoso a queste pressioni; egli ammette inoltre che a temperature sufficientemente elevate tutti i corpi debbono dare uno spettro continuo.

Spettri dell'aureola negativa. L'autore termina il suo lavoro collo studio degli spettri forniti dall'aureola negativa nei tre gas già studiati e giunge al risultato che *lo spettro dell'aureola negativa è uno spettro composto di quello a fasce del gas, e di un maggiore o minor numero di strie di quello del secondo ordine; è simile a quello che danno in generale i gas osservati nei tubi capillari*

Digitized by Google

A. WUELLNER — Sullo spettro a fasce dell'azoto puro.

(Archives, t. XLVI, p. 144-152)

L'autore in seguito alle esperienze di Schuster (V. Gazz. chim. t. III, p. 89) sullo spettro dell'azoto puro, secondo le quali questo corpo non fornisce che il solo spettro a linee, ha creduto di sottoporre anch'egli ad attento esame, invece dell'aria atmosferica come avea precedentemente fatto, lo azoto puro; i risultati da lui ottenuti, sia con l'azoto purificato col processo indicato da Schuster, sia purificato dalle ultime tracce di ossigeno per mezzo di uno spirale di ferro scaldato al rosso, si accordano completamente con quelli ottenuti con l'aria e provano quindi che se Schuster ottenne il solo spettro a strie, ciò significa ch'egli operò in condizioni in cui la scarica avveniva sempre sotto forma di scintilla. Solamente nel caso in cui esperimentò con azoto purificato col processo di Schuster, cioè riscaldandolo con sodio, lo spettro a fasce dell'azoto presentava inoltre le porzioni più brillanti dello spettro del carbone, che si trovava come impurezza del sodio. Del resto l'autore nel suo lavoro sugli spettri dei composti del carbonio aveva già indicato la completa occultazione dello spettro dell'azoto col carbone.

G. CAMPANI e C. GIANNETTI — I combustibili fossili della provincia di Siena in servigio delle industrie.

(Memorie della R. Accademia dei Fisiocritici di Siena, 1873)

Uno degli autori aveva già precedentemente studiato i combustibili fossili della provincia Senese nell'intento solo di rilevare il potere calorifico e le quantità di ceneri di ciascuno nella combustione.

Ora poi considerando che alcune di queste ligniti possono servire, non allo stato naturale, ma a quello di coke, o anche sotto il rispetto dei gas a cui possono dare origine, gli autori estesero le loro ricerche alla determinazione quantitativa delle materie volatili e a quella del carbone. In un prospetto che gli autori danno nella loro memoria forniscono notizie precise dei giacimenti dei combustibili usate per le esperienze tanto di questa che dalla precedente memoria.

Hanno pure gli autori, per rendere più complete le notizie sulla composizione dei combustibili fossili eseguita l'analisi elementare di due ligniti predominanti che sono una lignite compatta dei Pratacci ed una xiloide o legno bituminoso di Topina.

Diamo in un piccolo quadro i risultati dell'analisi delle due sopra nominate lignite:

ANALISI ELEMENTARE DISSECCATA A + 120	CARBONIO	IDROGENO	OSSIGENO	AZOTO	CENERI
1 Lignite dei Pratacci . . .	57,381	4,918	28,001 (1)	»	9,700
2 Lignite xiloide	58,445	6,708	32,180	0,667	2,000

(1) *Per la lignite dei pratacci l'azoto vien compreso nella colonna dell'ossigeno.*

Digitized by Google

Di 29 giacimenti di combustibili fossili fin'ora conosciuti 11 appartengono alla lignite xiloide o legno bituminoso, e 18 a lignite compatta.

Un fatto che può tornare di molta importanza per i giacimenti di molte ligniti è quello relativo al potere calorifico del carbone di lignite xiloide, che ascende a 6800 calorie ma che alle volte oltrepassa le 7000, mentre sappiamo che il potere calorifico del vero coke o carbone del carbon fossile oscilla fra 7000 e 7050, dal che si vede che risulta una piccolissima differenza fra quest'ultimo e il carbone di lignite xiloide che contiene il 7,65 per 0/0 di ceneri.

Gli autori spinti dall'uso che si fa in alcuni paesi e sopra tutto in Prussia e in Austria dalle ligniti per ulteriori trattamenti chimici, cercarono di vedere quali prodotti industriali, potevano ottenere.

Gli autori operarono sopra due varietà di lignite proveniente dalla Cava del Casino essi ebbero:

Prodotti ottenuti dalla lignite a struttura schistosa, nera, opaca

Carbone nero, opaco amorfo (residuo) con potere calorifico 6480 e ceneri 22,10 p. 0/0.

Catrame	Prodotti greggi della distillazione secca
Acqua ammoniacale	
Benzina greggio	Prodotti della distillazione del catrame
Olio lubrificante	
Bleù d'anilina (soluzione)	
Fenolo greggio	
Catrame residuo	
Ammoniaca densità 19,5	Prodotti delle acque ammoniacali
Materia colorante indeterminata	
Materia azotata indeterminata	
Vetriolo verde (solfato di ferro)	Dalla lisciviazione della lignite piritosa

Prodotti ottenuti dalla lignite xiloide

Carbone nero, duro, con l'aspetto del carbone di legno con potere calorifico di 7039 ceneri 4,30 p. 0/0.

Catrame	Prodotti greggi della distilazione secca
Acque acide	

Dalla distillazione del catrame una serie di olii leggieri della densità da 0,887 a 0,983, ed un'altra di olii pesanti della densità di 1,022 a 1,053, come residuo della pece e della distillazione delle acque acide dell'acido acetico greggio.

Confrontando i prodotti avuti dalle due qualità di lignite esaminate si vede che la prima ha maggior abbondanza di azoto della seconda, dando la schistosa ammoniaca in molta quantità, mentre la xiloide dà dei composti che molto si avvicinano a quelli del legno.

Infine gli autori ammettono non dubbia l'esistenza nelle lignite esaminate dei seguenti prodotti chimici o sia:

Nella lignite a struttura schistosa

Benzina
Fenolo
Anilina
Idrocarburi liquidi non definiti

Nella lignite xiloide:

Benzina
Fenolo
Cresolo
Acido acetico.

Digitized by Google

Un idrocarburo che con l'acido azotico dà un olio con odore di muschio.
Idrocarburi liquidi non definiti.

Gli autori nel corso della loro memoria notano che l'acido acetico da loro ottenuto è molto più puro di quello pirolegnoso del commercio, invece del quale potrebbe servire nell'arte tintoria come anche per preparare i diversi acetati usati nelle arti. Come pure viene dai medesimi provato che dalle sopranominate ligniti si possono ottenere due olii illuminanti, una pece nera che può servire come quella del carbon fossile, l'ammoniaca o molti altri prodotti secondarj, ciò che essi ancora non hanno potuto ottenere si è la paraffina forse perchè spinsero la distillazione un po' troppo oltre.

G. Tasca Lanza

SOMMARIO DI GIORNALI

Annalen der Chemie und Pharmacie

1873, t. CLXV e t. CLXVI dal fasc. 1° al 6°.

T. E. Thorpe e J. Joung—*Sull'azione combinata del calore e della pressione sulle paraffine*, p. 1-28.

È una continuazione o meglio un complemento di una comunicazione preventiva fatta il 9 marzo 1871 alla Rooyal Society.

Gli A. mostrarono che le paraffine solide portate ad alta temperatura entro vasi chiusi si trasformano quasi completamente, con poco svolgimento di gaz, in idrocarburi che si conservano liquidi alla temperatura ordinaria. Sembra che solo le paraffine aventi un elevato punto di ebollizione e che sono solide sotto le ordinarie condizioni siano capaci di subire una decomposizione sottoposta a quel trattamento. La facilità con cui esse forniscono idrocarburi solidi è apparentemente dipendente dalla loro complicata composizione. Gli A. non hanno stabilito con sicurezza i limiti entro i quali avviene decomposizione, ma essi trovano che le paraffine aventi il punto di fusione verso 255° potevano essere ripetutamente distillate in un vaso chiuso senza subire la minima alterazione: di questo diede una prova molto convincente la reazione col bromo.

Lo stesso processo fu eseguito dagli A. su grande scala allo scopo di ottenere qualche schiarimento sulla costituzione delle paraffine solide: impiegarono paraffina ottenuta da schisto: essa fondeva a 46°, si solidificava a 43° e conteneva 85,14 p. % di carbonio e 14,81 p. % di idrogeno. Sottoponendo questa paraffina (3,5 chilg.) alla distillazione in vasi chiusi ottenero 4 litri circa di idrocarburi. Questi idrocarburi cominciano a distillare a 18°: la maggior parte però distillano tra 200° e 300°: ognuna delle frazioni ottenute prima di 100° tra 100° e 200° e tra 200° e 300° fu sottoposta ad una sistematica distillazione frazionata: furono raccolti ed esaminati tutti i prodotti ottenuti in ogni operazione. L'idruro pentilico, e l'amileno, l'idruro esilico e l'esileno, l'idruro eptilico e l'eptileno sono i soli liquidi che gli autori poterono isolare dalla frazione distillata sotto 100°. Nella frazione distillata tra 100 e 208° trovarono idruro ottilico ed ottileno, idruro nonilico e nonileno, idruro decatilico (diamilo) e decatileno, idruro endecatilico e endecatileno. Infine nella frazione raccolta

Digitized by Google

fra 200 e 300° trovarono cinque corpi (o miscele di corpi) contenenti idruri ed oleofacenti.

Gli A. emettono in base a questo risultato alcune conclusioni generali sul processo di decomposizione delle paraffine. (V. pure Gazz. chim. t. II, p. 415).

L. Caro — *Sul solfato ferroso precipitato dall'alcool e sulla ricchezza in acqua del solfato ferroso ammonico e ferroso potassico*, p. 29.

W. Heintz—*Sullo spostamento dell'idrogeno nel nucleo del carbonio delle sostanze organiche*, p. 33.

L'A. prende per punto di partenza la singolare trasformazione dell'alcool propilico normale in alcool isopropilico osservata da Linnemann. Secondo Linneman questo sarebbe dovuto a ciò che un atomo di idrogeno passa da un atomo di carbonio ad un altro.

Heintz contraddice questo modo di vedere e dice che ogni qualvolta sembra che un atomo di idrogeno venga spostato da un atomo di carbonio ad un altro della medesima molecola, quest'atomo di idrogeno deve entrare a formare un'altra combinazione che lo manda all'ultimo atomo di carbonio.

O. Krause — *Sull'ossicloruro di magnesio*, p. 38.

W. Heintz — *Sull'acido didenlactamidico e nitroso didenlactamidico*, p. 44.

Prima di tutto intendasi per acido didenlactamidico l'*acido dietilideno lattamidico*. L'autode continua il suo studio sopra i prodotti dell'azione dell'acido prussico sopra una miscela di aldeidato d'ammoniaca e di acido cloridrico concentrato, preparò l'acido dietilidenolattamidico e i suoi derivati metallici ed acidi: l'acido in discorso avrebbe la formola $C_6H_{11}NO_4$ e si produrrebbe insieme all' alanina durante la reazione suddetta.

D. Mendelieff, M. Kirpithoff e G. A. Schmidt—*La pompa sirena*, p. 63.

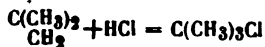
È un'aspiretore destinato allo stesso scopo di quelli di Sprengel, Bunsen ecc.

Come in questi la rarefazione dell'aria è determinata dalla caduta di una colonna d'acqua che trascina seco l'aria stessa.

Essenzialmente il nuovo apparato forma il caso inverso del fenomeno che si manifesta nell'injettore Giffard o col polverizzatore. Questo nuovo apparato di laboratorio è pregevolissimo.

D. Salessky — *Sulla formazione del cloruro butilico terziario dell'isobutileno*, p. 22.

Questa indagine fu suggerita dalla reazione già nota dell' acido jodidrico sull'isobutileno; questo idrocarburo in presenza di acido jodidrico si trasforma in alcool isobutilico quando lo si combini coll'acido ipocloroso idrato e si tratti poi con amalgama di sodio la cloridrina così ottenuta. Per decidere se il posto che prende l'atomo di cloro durante l'azione dell'acido ipocloroso sul butileno sia dovuto alla presenza dell'ossigeno in quell'acido od alla particolare natura dell'atomo del cloro, era conveniente studiare il modo di comportarsi dell'isobutileno a contatto dell'acido cloridrico; se la sua reazione fosse analoga a quella dell'acido jodidrico si dovrebbe formare cloruro butilico terziario:

$$\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix} + HCl = C(CH_3)_3Cl$$

in caso diverso si doveva formare cloruro isobutilico.

$$\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ CH_2 \end{matrix} + HCl = H \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ CH_2Cl \end{matrix}$$

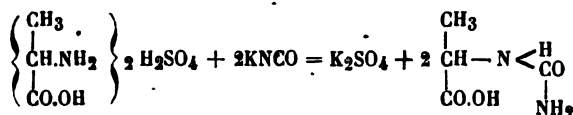
La reazione corrisponde alla prima equazione.

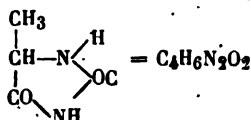
J. Wislicenus e F. Urech — *Indagini sintetiche sugli acidi della serie* $C_nH_{2n}(CO.OH)_2$. 3) *Sull'acido etilmalonico*, p. 93. (V. anche i B. d. D. C. G)

Digitized by Google

F. Urech — *Sull'acido latturaminico e la lattilurea*, p. 99.

L'A. ottenne quest'acido trattando il solfato neutro d'alanina in soluzione acquosa con un leggiero eccesso di cianato potassico, secondo l'A. avviene questa reazione:

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}\right\}_2 H_2SO_4 + 2KNCO = K_2SO_4 + 2 \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH - N < \begin{matrix} H \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

È una massa cristallina bianca, fusibile a 155° con decomposizione. Col riscaldamento l'acido latturaminico perde acqua nella stessa guisa dell'acido acetoniluraminico e si trasforma nella corrispondente *Idantoina* o lattilurea così costrutta:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH - N \diagup^{H} \\ | \qquad \quad > OC \\ CO \diagdown NH \diagup \end{matrix} = C_4H_6N_2O_2$$

G. Roster — *Sopra una nuova specie di calcoli orinarii del bue: liturato magnesico*, p. 104: (V. Gazz. chim. t. II, p. 369).

W. Goriainow — *Sull'etiltrimetilmetano o esano*, p. 107.

Questo nuovo idrocarburo derivato dal joduro butilico terziario sottoposto all'azione del zincoetilo ha la composizione chimica $C_6H_{14} = C{C_2H_5 \atop (CH_3)_3}$.

A. Lieben e A. Rossi — *Sulle combinazioni etiliche normali e sull'etere valerico normale*, p. 109.

Questi studi sono già noti ai lettori della *Gazzetta*.

Ad. Lieben e A. Rossi—*Sull'acido capronico normale ed ordinario*, p. 118.

G. B. Grillone — *Sull'acido butirico greggio di fermentazione*, p. 127.

A. Lieben — *Sul modo di comportarsi dell'etere in contatto di diverse sostanze*, p. 134.

L'etere puro può conservarsi da solo o in contatto con sodio, potassa caustica, calce, carbonato di potassio senza alterarsi, ma non si conserva in contatto dell'acqua, del cloruro di calcio, di sodio, del solfato di rame, poichè queste sostanze agiscono sopra di esso alterandolo.

A. Lieben — *Difesa*, p. 138.

O. Hecht — *Sull' identità delle combinazioni esiliche derivate dalla mannite e dalla dulcite*, p. 146.

Le ricerche dell'A. si estesero al joduro esilico derivato dalla melampirite, al joduro esilico preparato colla mannite, all'esileno dalla melampirite e dalla mannite, all'alcool esilico ottenuto da ambedue le medesime sostanze; i risultati delle esperienze di confronto dall'A. eseguite sono i seguenti:

	Joduro esilico dalla		*Esileno dalla*		*Al. esilico dalla*	
	melampirite	*mannite*	*melampirite*	*mannite*	*melampirite*	*mannite*
P. d'eb.	167°	165-167°	65-66°	65-66	135°	135°
P. specif. a 0°	1,4526	1,4448	0,6996	0,6997	0,8306	0,8266

Lo studio dei prodotti di ossidazione confermò poi in modo sicuro l'identità delle due serie di combinazioni.

Digitized by Google

Flavitzky — *Sulla trasformazione dell'amileno in un alcool amilico mediante l'acido solforico*, p. 187.

Questo studio suggerito dalle osservazioni di Erlenmeyer, che constatò la formazione di polimeri dell'amileno, facendo reagire l'acido solforico sull'amileno, e da quelle di Butlerow, che riuscì a trasformare l'amileno in trimetilcarbinol mediante l'acido solforico. L'ipotesi che anche l'amileno si potesse combinare coll'acido solforico fu confermata dalle esperienze dell'A., il quale ottenne un'alcool, sulla costituzione del quale non esistono però finora dati decisivi.

R. Bunsen — *Dichiarazione*, p. 158.

V. Meyer e O. Stüber — *Contributi alla conoscenza delle amine aromatiche*, p. 161.

Il primo problema di cui gli autori cercarono la soluzione fu quello della costituzione della bibromanilina producentesi per l'azione del bromo sulla bromoanilina: perciò essi cercarono di rimpiazzare con idrogeno il gruppo NH_2 della bibromanilina ed indagarono il bibromobenzol che se ne deriva. Ottennero così un bibromobenzol diverso del bibromobenzol già conosciuto: questo è solido, quello liquido. La loro indagine si rivolse poi allo studio del trimobromobenzol, che accompagna il bibromo nella reazione precedente, nonchè delle tre modificazioni del bibromobenzolo. Inoltre indagarono le bibromoaniline isomere, e per ultimo studiarono l'azione dell'etere nitroso su alcuni amidi: la benzamide e la picramide.

A. Werigo — *Indagine sulla capacità d'addizione dell'azobenzido*, p. 189

Una delle più rimarcabili proprietà dell'azobenzido è quella di formare prodotti diretti di addizione: l'autore ha quindi intrapreso lo studio di questo corpo cominciando coll'indagare il corpo che egli ottenne coll'azione del bromo sull'azobenzido e che egli riteneva come prodotto dell'addizione di 2 at. di Br all'azobenzido.

Delle sue sperienze, i cui risultati furono confermati da indagini eseguite in altra direzione, ma collo stesso scopo da Petrieff, da Sendzuck, l'A. conchiude che la capacità di addizione dell'azobenzido non si limita a 2 atomi, ma che invece l'azobenzido si combina con diversi altri elementi e gruppi d'elementi e che nel caso del bromo questa capacità di addizione può giungere fino a 6 atomi, ciò che condurrebbe ad ammettere la pentavalenza dell'azoto.

C. Ludwig — *Sulla formola chimica dell'Epidoto*, 217.

Aug. Faust — *Sulla frangulina e sull'acido frangulinico* p. 229.

La frangulina sarebbe un glucosido contenuto nel *Rhamnus Frangula*: bollita con acido cloridrico essa si sdoppia in zucchero ed acido frangulinico:

$$C_{20}H_{20}O_{10}=C_{14}H_8O_4+C_6H_{12}O_6$$

Le reazioni importanti di quest'acido sono la colorazione rosso ciliegia a contatto della potassa caustica e la sua riduzione in antracene sotto l'influenza dei corpi riducenti. Secondo l'A. l'acido frangulinico sarebbe *diidrossilo antrachinone*, cioè una alizarina isomera.

A. Franchimont — *Sull'acido eptilico derivato dall'alcool esilico dell'olio di Heracleum*, p. 237.

L'A. descrive l'acido eptilico e le sue combinazioni eteriche e saline.

H. Limpricht — *Indagini sull'acido mucico e piromucico*, p. 253.

È un riassunto di tutti i lavori che in questi ultimi anni l'A. ed i suoi colleghi od allievi di Greifswald eseguirono su questo argomento, l'A. descrive gl'acidi mucico, muconico, cloromuconico, idromuconico, adipinico, bromidromuconico, diossiadipinico, tribromo e triossiadipinico, tetrabromo e dibromo adipinico, piromucico, ecc.

L. Meyer — *Descrizione di un regolatore di pressione*, p. 303.

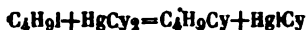
Ovifak — *Nota sul ferro meteorico*, p. 313.

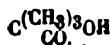
Rich. Maly — *Determinazione dell'acido urico*, p. 315.

Digitized by Google

A. Butlerow — *Sull'acido trimetilacetico nuovo isomero dell' acido valerico*. p. 322.

Trattando joduro butilico terziario con cianuro mercùrico si ottiene il cianuro butilico:

$$C_4H_9I+HgCy_2=C_4H_9Cy+HgICy$$

Trattando questo cianuro butilico con potassa caustica a 100° si ottiene il sale potassico dell'acido trimetilacetico, che si può isolare mediante acido solforico: la sua formola sarebbe secondo l'A.

$$C\begin{matrix}(CH_3)_3\\CO.OH\end{matrix}$$

È una massa incolora, solida, diafana, quasi cristallina.

M. Weidel — *Sulla Nicotina*, p. 328.

Ag. Belohoubeck — *Rettificazione di alcune false indicazioni intorno al modo di formazione del cloroforme*, p. 349.

Dalle indagini dell'A., eseguite sotto la scorta del prof. Lieben, intorno all'azione dell'ipoclorito di calce sull'alcool metilico, sull'ossalato metilico e sull'acido acetico, l'A. medesimo conclude o per lo meno ritiene molto verosimile che quei corpi i quali non presentano la reazione del jodioforme non sono nemmanco in grado di fornire cloroforme quando sono trattati con ipoclorito di calce.

O. Völker — *Analisi di un ferro magnetico ottenuto nelle ferriere*, p. 354.

O. Völker — *Analisi di un nuovo minerale, la Singenite di Kalusz*, p. 358.

F. Kottal — *Analisi dell'epidoto della valle di Untersulubach in Salzburg*, p. 360.

C. Vogt e A. Henninger — *Sulla sintesi dell' orcina e su alcuni solfoderivati del toluolo*, p. 362.

J. Wislicenus — *Sull'acido ucrilico*, p. 1. (t. CLXVI).

Questo lavoro è diviso in 2 parti: l'una tratta della trasformazione diretta dell'acido acrilico in acido glicerinico iodiopropionico; l' altra spiega la reazione inversa, cioè la preparazione dell'acido acrilico coll'acido glicerinojodopropionico.

J. Wislicenus — *Sugli acidi lattici isomeri*, p. 3.

È in riassunto esteso di tutti i precedenti lavori dell'A. e di altri chimici sull'argomento dell'acido lattico: la prima parte della memoria è consacrata all'acido idroacrilico ed ai suoi derivati; tiene dietro lo studio dei suoi prodotti d' ossidazione mediante acido cromico e nitrico e mediante potassa in fusione; la seconda parte contiene lo studio degli acidi derivanti dall'acido β-jodiopropionico mediante l'azione dell'ossido d'argento.

Le conclusioni a cui l'autore è condotto sono le seguenti:

1° che l'acido idracrilico non è l'aldeide dell'acido glicerinico.

2° che l'acido idracrilico non è acido etilenolattico.

Passa poi in rivista le ipotesi sulla costituzione dell'acido idracrilico e corpi analoghi, in luce degli isomeri dell'acido lattico.

A. Clermont — *Preparazione del tricloroacetato potassico dall' idrato di clorale*, p. 64.

A. C. Oudemans junior — *Sull'influenza dei solventi inattivi sul potere rotatorio specifico delle sostanze attive*, p. 65.

A. C. Oudemans — *Metodo semplice di determinare quantitativamente l'alcool contenuto nel cloroforme commerciale*, p. 78.

Si basa l'A. sul fatto già da lui constatato che la cinconina è molto meno solubile nel cloroforme puro che in una miscela di molto cloroforme con piccola dose di alcool.

Digitized by Google

J. J. van Renesse — *Sulla composizione dell'olio volatile dei frutti dalla pastinaca sativa;* p. 80.

L'A. estrasse alcool octilico $C_8H_{18}O$ il cui punto d'ebollizione a 756mm. pressione è a 196°-197°.

H. Schiff — *Sulla sintesi della coniina,* p. 88.

H. Debus. F. R. S. — *Sulla azione della amalgama di sodio su di una soluzione alcoolica di ossalato di etilo,* p. 109.

L'A. parte dal fatto già da lui rilevato che non solo gli alcool ma anche gli acidi non contengono mai un numero di resti d'acqua superiore a quello degli atomi di C. Ma prima di erigere a legge questo rapporto dei resti d'acqua cogli atomi di carbonio si dovrebbe mostrare che quelle sostanze che ad essa non si subordinano, o non sono combinazioni pure, o che la composizione ammessa per le medesime non è quella giusta.

Fra le combinazioni contenenti maggior numero di resti d'acqua che di atomi di carbonio è l'acido glicolinico il cui sale sodico fu ottenuto mediante l'azione dell'amalgama di sodio sull'etere ossalico. L'autore si occupa specialmente di questa reazione e delle sostanze a cui da origine: egli dice di non aver ottenuto glicolinato di soda nel modo descritto da *Friedländer.*

P. Griess — *Sulla formazione dell'acido metanitrobenzoico nella nitrazione dell'acido benzoico,* p. 129.

Berthelot e Bardy — *Sulla trasformazione dell'etilnaftalina in acenaftene,* p. 135.

H. Hlasiwetz e J. Kachler — *Su alcuni nuovi derivati dell'acido solfocarbaminico,* p. 137. V. Gazz. chim. ital. t. II, p. 456.

Berthelot — *Formazione dell'acetileno mediante la scarica oscura,* p. 145.

R. Boettger e Th. Petersen — *Su alcune combinazioni azotate dell'antrachinone,* 2ª parte, p. 147.

Nella presente memoria gli A. comunicano che è loro riuscito possibile di nitrare direttamente l'antrachinone coll'acido nitrico e descrivono i derivati del mononitroantrachinone che se ne ottiene.

Th. Carnelly — *Sui vanadati del tallio,* p. 155.

Harry Grimshaw — *Sull'etilamilo,* p. 163.

L'A. prosegue un lavoro di Schorlemmer: questi ha già trovato che l'eptano del catrame è un etilamilo isomero e devesi considerare come una paraffina normale. Partendo da questi fatti e ritenendo che, come lo stesso Schorlemmer ha mostrato, facendo reagire il cloro sulle paraffine normali si forma ad un tempo un cloruro primario ed un cloruro secodario. Grimshaw si propose studiare con questo indirizzo l'etilamilo. Ottenne questa combinazione facendo reagire il sodio sopra una miscela di bromuro etilico e di bromuro amilico; dal diamilo così ottenuto preparò il derivato di sostituzione clorato $C_7H_{15}Cl$ e da questo mediante l'azione dell'acetato potassico e dell'acido acetico l'etere acetico di un alcool, che risultò essere $C_7H_{16}O$; questo alcool diede coll'ossidazione l'acido $C_7H_{14}O_2$ che l'A. chiama acido isoenantilico e di cui preparò molti derivati metallici. Dal chetone rispettivo $C_7H_{14}O$ ottenne coll'ossidazione acido valerianico.

C. Schorlemmer — *Sugli eptani degli olii di pietra,* p. 172.

È un lavoro che si collega al precedente. L'A. ritiene dimostrato che gli idrocarburi C_7H_{16} degli olii di pietra non sono identici coll'etilamilo.

C. Klein — *Notizie cristallografiche,* p. 179.

J. Manthner — *Contributi alla conoscenza della Neurina,* p. 202.

N. Jagn — *Osservazione sulla mia pompa idropneumatica,* p. 208.

F. Hinterberger — *Sulla Escretina,* p. 213.

O. Hesse — *Studi sugli alcaloidi della corteccia di china,* p. 217.

È una rivista esperimentale di tutti i lavori stati eseguiti finora intorno a questo

Digitized by Google

argomento. L'A. studia diffusamente la *chinina*, la *conchinina*, la *chinidina*, la *cinconidina*, la *cinconina*, l'*aricina*, la *paricina*, la *chinamina*, la *paitina*, che sono tutte cristallizzate; vengono poi le basi amorfe.

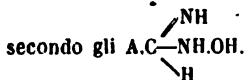
Dale e Schorlemmer — *Sull'aurina*, p. 279.

Sotto il nome di *aurina*, *corallina gialla*, *acido rosolico* si trova già da più di 40 anni in commercio una materia colorante ottenuta trattando l'acido fenico con acido ossalico e solforico. Gli A. si proposero di ottenere la materia colorante pura: in questo stato avrebbe la composizione $C_{20}H_{14}O_3$: essa si combina coll'acido solforoso e coi solfiti formando corpi ben definiti; l'idrogeno nascente la trasforma in *leucoaurina* incolora avente la formola $C_{20}H_{16}O_3$.

W. Lossen e P. Schifferdecker — *Sull'isuretina, base isomera dell'urea.* p. 295.

Chiamasi con questo nome la base isomera del cianidrato di idrossilamina, la quale si ottiene trattando l'idrossilamina con acido cianidrico.

Gli autori studiarono dapprima il modo di formazione della nuova base, i suoi sali (cloridrato, solfato, ossalato, picrato) i prodotti della sua decomposizione, sotto l'influenza del calore, degli acidi allungati, dell'acqua. Di particolare interesse è la trasformazione dell'isuretina in urea. La formola di costituzione dell'isuretina sarebbe

secondo gli A. $C \begin{cases} NH \\ NH.OH \\ H \end{cases}$

J. Kachler — *Correzione*, p. 320.

B. Tollens e R. Wagner — *Su un idrato dell'acido parabanico*, p. 321.

Si ottiene coll'azione moderata di acido nitrico non troppo allungato sull'acido urico: se la reazione è violenta e l'evaporazione troppo protratta si forma acido parabanico anidro.

L'acido parabanico idrato ha la formola $C_3H_2N_2O_3+H_2O$.

A. Baeyer — *Sull'acido mellitico*, p. 325.

2ª Memoria, 1° capitolo. Gli acidi policarbonici del benzolo.

In questa seconda memoria comunica l'autore il risultato della sua indagine sul modo di comportarsi dell'acido idromellitico a contatto dell'acido solforico a caldo. In complemento delle sue precedenti comunicazioni l'A. dice che l'acido isopiromellitico ottenuto insieme all'acido trimesinico riscaldando l'acido mellitico coll'acido solforico, è una miscela di due acidi isomeri, l'acido frenitico e l'acido mellofanico, e che nella stessa reazione si produce anche un quarto acido, l'acido frenomalico, il quale, sotto l'influenza di maggior calore, si trasforma in acido frenitico. L'autore descrive diffusamente questi acidi ed i loro derivati. L'acido frenitico è un acido tetracarbonico del benzolo ed ha la formola $C_6H_2(CO_2H)_4$; contiene allo stato cristallizzato due molecole di acqua di cristallizzazione, che sono eliminate a 100°, è quadribasico: i suoi sali somigliano molto a quelli dell'isomero acido piromellitico: l'amalgama di sodio lo riduce in acido idrofrenitico. Questo ultimo acido è un componente della miscela di acidi idrocarbonati che Baeyer chiamò acido idroisopiromellitico e che fu descritto nella prima sua memoria: l'altro acido, che accompagna l'isofrenitico nell'acido idroisopiromellitico, è l'acido idromellofanico.

Descrive poi l'A. il risultato della sua indagine sul modo di comportarsi dell'acido mellitico scaldato colla glicerina.

Ad eccezione degli acidi pentabasici, sono ora conosciuti tutti gli acidi carbonati del benzolo di cui è possibile l'esistenza secondo la teoria di Kekulè. Essi sono:

$C_6(CO_2H)_6$	Acido mellitico
$C_6(CO_2H)_4H_2$	Acido piromellitico, frenitico, mellofanico
$C_6(CO_2H)_3H_3$	» trimesinico, trimellitico, emimellitico
$C_6(CO_2H)_2H_4$	» ftalico, isoftalico, tereftalico.
$C_6(CO_2H)H_5$	» benzoico

Digitized by Google

Resta ora a determinarsi la posizione dei carbossili in questi acidi.

Secondo l'A. il modo migliore per risolvere il problema sarebbe quello di studiare la separazione dell'acido carbonico dall'acido mellitico.

Un'altro modo sarebbe quello di studiare la formazione degli anidridi mediante la fusione degli acidi.

Il secondo capitolo contiene i resultati dello studio sui prodotti di riduzione dell'acido ftalico, cioè l'acido tetraidroftalico, esaidroftalico, bromomaloftalico, tartroftalico.

R. Fittig ed E. Ostermayer — *Sul fenantrene nuovo idrocarburo del catrame*, p. 361.

I. Volhard — *Sulla glicoilosolfourea*, p. 383.

È lo stesso lavoro già comunicato da Maly.

Luigi Gabba

Annales de Chimie et de Physique

1873, t. XXVII Ianvier—Avril

Salet G. — *Sugli spettri dei metalloidi*, p. 4-71.

Interessante ed accurata memoria, la quale presenta con sufficienti dettagli l'insieme dei risultamenti ottenuti dalle ricerche, che diversi sperimentatori istituirono sugli spettri di quelle sostanze elementari, distinte già col nome di metalloidi. Ai risultamenti ottenuti in precedenza, Salet ha aggiunto quelli di molte ricerche da esso praticate, alcuni dei quali nuovi affatto per la scienza, riempiono le lacune che esistevano in codesto soggetto di studio, altre ne eliminano dei punti oscuri o combattuti. Dopo alcune parole d'introduzione Salet raccoglie in un riassunto quanto rappresenta la parte storica dell'argomento ed espone quindi quanto si riferisce agli spettri di ciascuno dei componenti delle famiglie dei metalloidi, stabilite da Dumas. Nella descrizione degli spettri tiene l'ordine seguente: spettri prodotti dall'elettricità ad alta tensione, a debole tensione; spettri di assorbimento; spettri nelle fiamme. Le sostanze elementari metalloidi, passate in rassegna, sono idrogeno, cloro, bromo, jodo, fluoro, ossigeno, solfo, selenio, tellurio, azoto, fosforo, arsenico, boro, carbonio, silicio, stagno.

La intiera memoria fu così riassunta dall'autore. « In questo lavoro abbiamo determinato le lunghezze delle andulazioni delle principali righe dei metalloidi, e senza pretendere a quel grado di esattezza che danno i *réseaux* o i spettroscopi poliprismatici, è a credersi che i nostri disegni potranno rendere ai chimici lo stesso servizio che le tavole di analisi spettrali di Bunsen e Kirchhoff. Facemmo vedere come l'idrogeno non abbia che uno spettro; e le incertezze che accompagnano l'impiego dei tubi di Geissler scomparvero mercè l'applicazione di un apparecchio, in cui il gas è in contatto con il vetro soltanto. Paragonammo lo spettro di assorbimento del bromo e del jodio al loro spettro elettrico, e questo paragone ci sembrò fosse valido a metter fuori dubbio la possibilità degli spettri doppi. Codesti due corpi ci hanno presentato una curiosa particolarità, quella di potere allo stato di vapore, essere riscaldati al rosso. Ottenemmo per via elettrica uno spettro primario del jodio corrispondente al suo spettro di assorbimento.

Il solfo, il selenio ed il tellurio ci offrono degli spettri di combustione perfettamente analoghi agli spettri primari ottenuti per via elettrica, ma differenti essenzial-

Digitized by Google

mente dagli spettri di linee. Segnalammo lo spettro di assorbimento del vapore di solfo; e suggerimmo un metodo di ricerca spettroscopica del solfo; studiammo l'influenza del raffreddamento sopra alcune fiamme.

Ottenemmo lo spettro primario dell'azoto con diversi corpi che non presentavano altro in comune se non chè l'azoto e ritenemmo perciò essere riusciti a dimostrare, che codesto spettro appartiene realmente a siffatto metalloide.

Lo spettro del fosforo nella fiamma dell'idrogeno si ottenne in circostanze tali che ne aumentarono di molto la chiarezza e lo splendore. La sensibilità del metodo spettrale per la ricerca del fosforo ne' casi di avvelenamento, si è dunque notevolmente accresciuta. La fiamma fredda dovuta alla combustione lenta del fosforo trascinato dall'idrogeno, fu da noi segnalata e studiata allo spettroscopio. Infine abbiamo descritto gli spettri dei composti del silicio e quelli delle combinazioni dello stagno, i quali offrono parecchie curiose particolarità ».

La memoria di Salet è accompagnata da due tavole illustrative.

Pierre I. e Puchot Ed. — *Nuovi studj sull'acido propionico*, p. 71-86.

Con le loro ricerche gli autori si prefissero di studiare l'acido propionico ottenuto per mezzo dell'ossidazione dell'alcool propilico, onde comparare poi le sue proprietà con quelle dell'acido che si ottiene per vie diverse e complicate, designato col nome di acido metacetonico ed anche con quello stesso di acido propionico. Possiedendo una notevole quantità di alcool propilico *puro*, gli autori si trovarono in condizioni di ottenere una copia rilevante di acido propionico allo stato di purezza; per ottenerlo seguirono due processi distinti, tuttochè fondati entrambi sulla stessa reazione fondamentale, l'ossidazione cioè dell'alcool propilico, mercè il miscuglio ossidante di acido solforico, acqua e dicromato potassico. Nel primo procedimento però, le proporzioni dei corpi reagenti eran tali da risultarne la proporzione possibilmente maggiore di acido propionico, sotto forma di propionato propilico; nel secondo invece, evitando la formazione di codesto propionato, curarono di ottenere la più forte proporzione possibile di acido propionico libero, in dissoluzione nel miscuglio ossidante.

I due processi sono descritti dettagliatamente dagli autori nella loro memoria; il secondo risultò molto più produttivo del primo e capace di fornire il 75 o 76 di acido per 0/0 di alcool propilico impiegato. Il propionato propilico ottenuto col primo procedimento veniva dagli autori trasformato in propionato potassico; e l'acido propionico libero avuto nel secondo caso era poi neutralizzato o dall'idrato potassico o dall'idrato baritico, a seconda del composto che si desiderava ottenere. Mercè acido solforico in proporzioni e condizioni determinate, fatto reagire sul propionato potassico ottenuto con l'uno o con l'altro dei due mezzi precedenti, gli autori prepararono l'acido propionico al massimo di concentrazione. È importante l'osservazione fatta dagli autori sulla cristallizzazione dell'acido propionico; essi constatarono effettuarsi codesta cristallizzazione sempre sull'acido impuro, contenente in soluzione un sale cristallizzabile, e videro essere sufficiente a provocare codesta cristallizzazione una tenuissima quantità di bisolfato potassico. Alla temperatura ordinaria però l'acido propionico puro non fu visto mai assumere forme cristalline.

L'acido propionico condotto per mezzo di una serie di distillazioni metodiche al suo massimo di concentrazione contiene gli elementi di una molecola di acqua, e può riguardarsi come monoidrato. La sua formula è in tal caso rappresentata da $C_3H_6O_2+H_2O$. In questo stato di concentrazione bolle a 141°,5 (P=mm.760); ha per densità a 0°—1,0143; è dotato di un odore piccantissimo, che ricorda quello dell'acido acetico cristallizzabile e dell'acido butirrico puro. Pierre e Puchot prepararono ed esaminarono ancora i propionati baritico ed argentico. Il primo solubilissimo e cristallizabile con facilità risultò idrato, il secodo invece fu trovato anidro.

Mallard E. — *Dell' azione che la silice e taluni ossidi analoghi esercitano ad una temperatura elevata sul carbonato di sodio*, p. 86-108.

L'autore dopo avere stabilito quale azione esercita il calore sul carbonato di sodio

Digitized by Google

puro, studiò la maniera di agire sulla stessa sostanza della silicie, dell'acido titanico, dell'allumina, del perossido di ferro e dell'acido borico. Esso precisò nel suo lavoro la reazione abbastanza complessa della silice sui carbonati alcalini, addimostrando come in questa reazione intervengano e la tensione di dissociazione e la natura bibasica dell'acido silicico; lo studio di questa reazione mise meglio di evidenza l'analogia chimica esistente fra la silice, l'acido titanico e la zirconia e fece conescere come, non ostante alcune rassomigliianze apparenti, esista una differenza fra l'allumina e la silice nel loro modo di agire sul carbonato suddetto. Relativamente all'acido borico poi l'esperienze addimostrarono ch'esso si allontana dall'allumina per avvicinarsi alla silice, riguardo alla sua azione sul carbonato di sodio.

Sire G. — *Sopra un apparecchio a livello costante per i saggi dell'argento per via umida*, p. 108-118.

Bourgoin E. — *L'acqua nell'ettrolisi, non è decomposta dalla corrente elettrica*, p. 119-123.

Boussingault G. — *Ricerca e dosagio del carbonio combinato nel ferro meteorico*, p. 124-127.

La grafite, il ferro carburato, il carbone, avendo probabilmente appartenuto a sostanze bituminose, furono segnalate nei ferri e nelle piante meteoriche. Le ricerche di Boussingault ebbero unicamente per iscopo di constatare se in alcuni ferri di origine cosmica vi ha del carbonio in quello stesso stato in cui si ritrova nei ferri provenienti dalle usine e nell'acciaio. Si sa che i metallurgisti designano codesto stato col nome di *carbonio combinato*, e del quale il carattere forse più saliente è di scomparire completamente durante l'emissione del gas idrogeno, operata per l'azione di un acido sopra un metallo. Il *carbonio combinato* non può dunque essere messo in evidenza, che valendosi del processo medesimo impiegato per dosarlo nei ferri e negli acciaj; la clorurazione cioè operata dal bicloruro di mercurio. Boussingault cimentò a tal riguardo il fèrro meteorico di Caille (Alpi Marittime) e quello di Lenarto (Ungheria); nel primo rinvenne del carbonio combinato nella proporziono di 12 decimilligrammi per ogni grammo di ferro meteorico, nel secondo, non vi trovò carbonio combinato nè grafite. La proporzione del carbonio combinato nel ferro di Caille non differisce da quella che si rinviene in alcuni ferri di usina.

H. Schiff — *Sulla coniina artificiale*, (Estratto p. 128 e 129) V. Gazz. Chim. ital. 1872, p. 116.

Ad. Claus e Nahmacher — *Sulla dicloridrina* (Estratto p. 130-132) V. Gazz. chim. ital. 1872, p. 213.

Rasenak — *Sulla preparazione dell'azobenzide*, (Estratto p. 132-133) V. Gazz. chim. ital. 1872, p. 214.

Rasenak — *Azofenilene; nuova combinazione azotata della serie aromatica*, (Estratto p. 134-136) V. Gazz. chim. ital. 1872, p. 215.

V. Meyer e O. Stuber — *Sulle combinazioni azotate della serie grassa*, (Estratto p. 136-140) V. Gazz. chim. ital. 1872, p. 131 e 220.

E. Kolbe — *Sul nitrocarbol* (Estratto p. 141-143) V. Gazz. chim. ital. 1872, p. 465.

A. W. Hoffmann — *Trasformazione dell'anilina in toluidina* (Estratto p. 143-144) V. Gazz. chim. ital. 1872, p. 450.

E. Duvillier — *Memoria sulla preparazione dell'acido cromico* p. 260-266.

L'autore passa in rassegna i due migliori processi di preparazione dell'acido cromico, finora conosciuti, quello di Fritzsche perfezionato da Bolley e quello citato da Kuhlmann nella sua memoria sull'industria della barite; ne mette in rilievo gl'inconvenienti e i svantaggi economici e suggerisce per evitarli un suo procedimento particolare, consistente nell'attaccare alla temperatura dell'ebollizione il cromato baritico con eccesso di acido nitrico; il nitrato di barite quasi insolubile, precipita allo stato cristallino e rimane dell'acido cromico che si purifica mediante concentrazioni successive, e finalmente trattandolo con una conveniente quantità di acido solforico

Digitized by Google

diluito. Le proporzioni necessarie dei singoli materiali, da impiegarsi in tale preparazione risultavano a Duvillier da speciali ricerche, ed esso indicò di adoperare grammi 100 di cromato baritico, 100 grammi d'acqua e 140 di acido nitrico a 40° B., segnalando accuratamente tutti i dettagli della preparazione.

Duvillier dice che seguendo il suo procedimento si ottiene in poche ore un acido che può convenire nella maggior parte dei casi, e che in quelli in cui occorre un prodotto completamente puro, basta di precipitare all'ebollizione, mercè una quantità conveniente di acido solforico, la barite rimasta in soluzione; in tal guisa si ottiene rapidissimamente dell'acido cromico assolutamente puro. Codesto mezzo di preparazione ha sopra tutti gli altri finora segnalati, il vantaggio di dare con sollecitudine tutto l'acido cromico contenuto nel cromato baritico impiegato, ed inoltre un acido assolutamente puro. Lo stesso processo potrebbe essere attuato anche se i bisogni dell'industria esigessero l'impiego di quantità considerevoli di acido cromico puro. Si opererebbe nel caso in proporzioni identiche a quelle sopra notate, avendo cura di raccogliere l'eccesso dell'acido nitrico in un apparecchio distillatorio, onde impiegarlo per un'altra operazione. Il nitrato di bario raccolto potrebbe poi impiegarsi per preparare nuovo cromato baritico, cosicchè non si verificherebbero in una operazione industriale che le sole perdite impossibili ad evitarsi.

G. Roster — *Sopra una nuova specie di concrezione urinaria del bove (liturato di magnesio)*, p. 279-285. V. Gazz. chim. ital. 1872 p. 369.

L. Martin — *Memoria sull'alterazioni delle acque solforose di* EAUX BONNES *a contatto di un'aria limitata*, p. 289-323.

L'autore riassume nei punti seguenti la sua lunga memoria; in cui sono minutamente riferiti i particolari di accurate e pazienti ricerche.

1° L'acqua solforosa di *Eaux Bonnes*, introdotta nei serbatoi a contatto di un'aria limitata, vi subisce due reazioni successive; la prima consiste nella trasformazione rapida del monosolfuro di sodio in bisolfuro, con produzione equivalente di silicato sodico; la seconda rappresenta la trasformazione lenta e progressiva sempre parziale, del bisolfuro di sodio in iposolfito sodico, in conseguenza di semplice fissazione d'ossigeno.

2° L'acqua dei serbatoi contiene costantemente tutto il solfo della sorgente allo stato di bisolfuro e d'iposolfito. Non si sviluppa punto acido solfirico; non si formano nemmeno solfiti o polisolfuri d'un grado più elevato del bisolfuro.

3° La preparazione dei bagni, mediante aggiunta di acqua solforosa artificialmente riscaldata e desolforata, non reca altro risultato all'infuori di quello di provocare un'ossidazione più profonda, cioè di far passare nello stato d'iposofito una nuova proporzione di bisolfuro di sodio. Si può sempre, mercè l'aiuto di semplici osservazioni termometriche, determinare, valendosi dei metodi solfidrometrici, la composizione vera del bagno, ossia il peso del bisolfuro e dell'iposolfito ch'esso contiene. Il bagno esposto all'aria si altera del resto più rapidamente dell'acqua dei serbatoi, i sali solforosi passano progressivamente allo stato di bisolfito di sodio, esso è intieramente desolforato al termine di 24 ore.

4° Le sorgenti di *Eaux Bonnes* presentano questa particolarità singolare, che la silice vi esiste in proporzione definita relativamente al solfuro di sodio, cioè due equivalenti di silice per una di solfuro.

Di tal guisa il silicato che si forma per opera dell'alterazione e un quadrisilicato.

5° Due altre stazioni dei Pirenei presentano la stessa relazione; esse sono *Saint-Sauveur e Cautorets (Cesar, les Espagnols)*.

Codesto fatto si riferisce senza dubbio ad una causa geologica, perchè i due stabilimenti si trovano situati in linea retta parallela all'asse di sollevamento dei Pirenei; parallela rimarchevolissima d'altronde per il suo percorso orografico. È ad avvertirsi soltanto che mentre la silice si trova allo stato libero nell'acqua di *Eaux-Bon-*

Digitized by Google

nes, si fa ch'essa è allo stato di silicato nelle due acque di Saint-Sauveur e di Cauterets.

6° A questa differenza nello stato chimico si collega una differenza essenziale nel modo con cui le acque suddette si alterano a contatto di un'aria limitata. Discutendo i risultamenti analitici di Filhol e Reveil, si può assicurare che l'acqua dei serbatoi contiene un miscuglio di monosolfuro e d'iposolfito di sodio rappresentante il solfo totale del *griffon*. È precisamente questo, che la teoria faceva prevedere. Dalle cose precedenti si deduce quanto la composizione dei bagni solforosi sia differente a *Cauterets* e a *Eaux-Bonnes*, tutto che esse sieno preparati con acque che contengono quantità poco differenti di solfuro di sodio.

F. Benevides — *Sulle fiamme dei gas compressi*, p. 358-363.

J. Pierre e E. Puchot — *Nuovi studii sull'acido butirrico*, p. 363-382.

Gli autori pongono anzi tutto in rilievo nella loro memoria, le differenze esistenti attualmente nella scienza, tra i valori che rappresentano i punti di ebollizione e le densità dell'acido butirrico e dei butirrati etilico e metilico, segnalati dai diversi sperimentatori, e ne riferiscono la cagione al fatto, che d'ordinario nelle ricerche di tal natura non avendo lo sperimentatore a sua disposizione se non che tenui quantità di materia prima, è ben difficile di condurla ad uno stato di perfetta purezza. Pierre e Puchot possiedendo una quantità relativamente considerevole di alcool butilico, ottenuto dai prodotti della fermentazione alcoolica, ne consacrarono oltre 10 litri per la preparazione dell'acido butirrico e di alcuni butirrati, per farne soggetto di nuovi ed accurati studî e per togliere così quelle divergenze attualmente esistenti, riguardo ai molti elementi della storia di codesti composti.

Il processo seguito dagli autori per ottenere acido butirrico consisteva nel trasformare la maggior parte possibile dell'alcool in butirrato butilico, nel convertirlo poi in butirrato di potassio; ed infine decomporre quest'ultimo mercè acido solforico.

L'acido butirrico ottenuto veniva poi purificato mercè distillazioni frazionate e condotto al massimo di concentrazione.

L'acido butirrico ottenuto per ossidazione dell'alcool butilico puro di di fermentazione è monoidrato e bolle a 165°,5 (P=mm. 760); esso è inattivo sulla luce polarizzata in un tubo di 20 centimetri di lunghezza ed ha per densità a zero 0,9907 ed a cento gradi 0,866.

I composti salini preparati dagli autori allo stato di perfetta purezza, furono i butirrati di argento e di bario, i quali furono constatati affatto privi di acqua d'idratazione, ed i butirrati di etilo e di metilo. La preparazione di questi ultimi due composti fu fatta appunto con lo scopo di eliminare le dissidenze esistenti riguardo alle loro proprietà fisiche, segnalate dagli autori nel principio della loro memoria.

Essi trovarono che il butirrato etilico bolle 113° (P=760mm.) e la sua densità è a 0° di 0,890, e che il butirrato metilico bolle a 93° e ha a 0° la densità di 0,9098.

Tranne i punti di ebollizione del butirrato metilico, gli altri valori differiscono sensibilmente da quelli che risultarono da precedenti ricerche.

F. Burden — *Sul punto di ebollizione dei corpi della chimica organica*, p. 408-411.

Siffatta memoria ha per scopo di ricercare la legge che collega la temperatura di ebollizione dei liquidi con la loro composizione; l'autore credette poter trarre codesta legge dalla nuova teoria dei gas, teoria che, come si conosce, suppone che i gas sieno formati da molecole muoventisi in linea retta in tutti i sensi con una grande velocità, e deduce da tale ipotesi tutti i fatti particolari, che presentano codesti corpi gassosi. A Joule, Kroening e Clausius devonsi le deduzioni più importanti sopra siffatto argomento, sviluppato nei loro classici lavori. Burden si propose anzitutto di determinare la velocità delle molecole dei vapori alla temperatura dell'ebollizione; ma a luogo di calcolarla mercè le formole derivanti dalle considerazioni teoriche precedenti, la dedusse da un'altra formola di nessun significato teorico, cosicchè i numeri ch'esso raggiunse non rappresentarono nulla di positivo e razionale. Nondi-

Digitized by Google

meno comparandoli tra loro potè formolare la seguente legge empirica; *che nei liquidi di una stessa serie, la quantità esprimente la velocità suddetta rimane sensibilmente costante:* da ciò può trarsi la conclusione che « nei corpi omologhi la temperatura assoluta dell'ebollizione è proporzionale alla radice quadrata della densità dei loro vapori, cioè a dire che $T = A\sqrt{V}$ » L' autore applicò questa formola a quindici serie di corpi, e trovò che la temperatura di ebollizione delle settantuna sostanze esaminate era data approssimativamente dalla formola $T=51,5\sqrt{V}$. Burden studiò ancora tre altre serie, ma nei corpi considerati non trovò più costante il coefficiente A; esso cercò di spiegare gli scarti della sua formula, sia per mezzo del l'incertezza che regna ancora su certi punti di ebollizione, sia per mezzo delle variazioni che subiscono le densità dei vapori con la temperatura. Una serie di corpi però, che non sarà forse mai abbracciata dalla legge medesima è, quella dei corpi isomeri che sotto una stessa composizione chimica, offrono punti diffenti di ebollizione.

L. Henry — *Ricerche sui derivati eterei degli alcool e degli acidi poliatomici,* p. 415-432.

In questa memoria l'autore seguita ad occuparsi della prima parte di un suo lungo lavoro—sui diversi derivati nitrici eterei—esponendo i risultamenti delle sue ricerche—sugli eteri nitrici degli acidi alcoolici—ossia di que' composti che secondo la formula elegante e precisa di Kekulè sono allo stesso tempo *acidi* ed *alcool* e presentano simultaneamente le reazioni caratteristiche dei corpi che sono, o esclusivamente acidi o esclusivamate alcool.

Fra i diversi acidi minerali o organici nessuuo meglio dell'acido nitrico, come l'autore ha fatto conoscere in altri suoi lavori, dà composti eterei con facilità e rapidità, quando si faccia agire sugli alcool, qualunque sia del resto la loro funzione secondaria. Henry credette opportuno pertanto sottoporre alla sua azione gli acidi alcoolici e studiarne i derivati, tanto più che fino a ieri non se ne conosceva che uno, l'acido nitrotartrico, ottenuto e descritto da Dessaignes, e prima di questi ottenuto anche da Reinsch, ma non studiato.

Henry ha preparato ed esaminate accuratamente le proprietà dell'acido nitrolattico, ottenuto dall' acido lattico di fermentazione e del derivato, nitrolattato di etilo; tra i derivati glicolici, ha esaminato il nitroglicollato etilico; tra i derivati malici, il nitromalato dietilico, tra i derivati tartronici, il nitrotartronato di etilo, ed infine tra i derivati glicerici il dinitroglicerato etilico. L'autore non riuscì a preparare, o meglio ad isolare, l'acido nitrocitrico.

E. Violette — *Nota sulla fusione del platino,* p. 469-473. V. Gazz. chim. t. III, p. 102.

Scheurer-Kestner — *Cagioni di perdita del sodio nella preparazione della soda col processo Leblanc,* p. 506-515. V. Gazz. chim. t. III, p. 105.

J. Moutier — *Sul calore di dissoluzione dei sali,* p. 515-529.

E. Filhol — *Ricerche sulla natura del composto solforato che mineralizza le acque termali dei Pirenei, e sugli effetti che la diluzione produce sulle soluzioni dei solfuri alcalini,* p. 529-553.

Dalla lunga ed elaborata memoria, l'autore trae le conclusioni seguenti:

1. Quando si espone all'aria libera una soluzione di acido solfidrico, esso si decompone per opera dell' ossigeno dell' aria con formazione di un deposito di solfo, ma senza produzione di acido solforico.

2. Ove si aggiunga ad una soluzione di acido solfidrico, una quantità conveniente d'idrato di sodio per formare del solfidrato di solfuro, l'ossidazione ha luogo, a parità di condizioni, molto più lentamente, che nel caso dell'acido libero, poichè essa ha per effetto di produrre prima un po di solfuro, poi un deposito di solfo ed in fine del solfato sodico.

3. Aggiungendo poi ad una dissoluzione di acido solfidrico una quantità d'idrato so-

Digitized by Google

dico sufficiente per formare del monosolfuro di sodio, il liquido così preparato si ossida durante la sua esposizione all'aria, senza che si verifichi nè formazione di polisolfuro, nè deposito di solfo, e senza che la maggior parte del solfuro di sodio si trasformi in solfato sodico, per lo meno quando l'ossidazione abbia luogo, alla temperatura ordinaria e l'acqua presenti all'aria una superficie poco considerevole.

4. Si può ottenere un polisolfuro e l'imbiancamento, aggiungendo ad una soluzione di monosolfuro di sodio una conveniente quantità d'acqua, contenente in soluzione dell'ossigeno e dell'acido carbonico, ed è così che si prepara l'acqua bianca a *Bagnerès de-Luchon*.

5. Si può mischiare ad una soluzione di monosolfuro di sodio la metà della quantità di iodio, che potrebbe decomporre tutto il solfuro, senza produrre il più leggiero precipitato di solfo. Il liquido resta limpido, e una tinta giallo verdastra annunzia la formazione del polisolfuro. Le acque solforose dei Pirenei si comportano nella stessa maniera.

6. L'acido arsenioso non produce nè precipitato di solfuro d'arsenico, nè colorazione gialla con le acque solforose termali dei Pirenei, mentre produce un precipitato nelle acque solforose naturali, che contengano dell'acido solfidrico libero *(Enghien)*. Le soluzioni di monosolfuro di sodio e di solfidrato di solfuro si comportano con l'acido arsenioso come le acque minerali dei Pirenei.

7. Una corrente d'idrogeno toglie il solfo ben più rapidamente ad una soluzione d'acido solfidrico libero che ad una soluzione di monosolfuro o di solfidrato. Le acque solforose dei Pirenei si comportano sotto questo rapporto come le soluzieni di monosolfuro.

Così in tutte le reazioni che io ricordo, le cose si passano come se l'acido solfidrico e l'idrato sodico avessero reagito per formare del solfuro di sodio immediatamente dopo la loro mescolanza, e come se il solfo non avesse subito alcuna decomposizione per la ragione di una grande diluzione.

La produzione del polisolfuro di sodio, sotto l'influenza dell'aria o sotto l'influenza del jodio, mi sembra possa spiegarsi difficilmente, ove si ammetta che le acque minerali contengano dell'acido solfidrico libero e dell'idrato di sodio.

Mi ritengo pertanto autorizzato in base alle osservazioni precedenti di ammettere l'esistenza del solfuro alcalino in tutte le acque solforose termali dei Pirenei.

G. Bellucci.

Journal fuer praktische Chemie

1873, t. VII, fasc. 2.

Von Koebell — *Sulla nuova Montebrasite*, p. 49-50. (Continuazione e fine).

Se la Ebronite fosse il prodotto di un incipiente scomposizione dell'amblygonite come potrebbe far credere la piccola quantità di fluoro, e il di più dell'acqua che contiene, sarebbe un miscuglio di amblygonite, e di un fosfato alluminoso idrato litinifero $= 4\ddot{\text{A}}\text{l}\dddot{\text{P}}+3\text{Li}\dot{\text{H}}_2$. Allora però, osserva l'Autore, le sue proprietà ottiche non sarebbero così ben distinte, come le ha trovato Descloizeaux; per conseguenza bisogna concludere che questo minerale è una specie vera e propria.

L'ebronite di Hebron e di Aubrun è accompagnata da Litionite rossastra.

Von Koebell — *Se convenga o no introdurre nella mineralogia le moderne formole della chimica*, p. 51-57.

Digitized by Google

L'autore comparando le formule antiche di alcuni minerali con le corrispondenti formule moderne, in specie $Ba\ddot{S}$ con $\frac{Ba.}{SO_2}\} O_2$, $Ba\ddot{C}$ con $\frac{Ba}{CO}\} O_2$, non che quella delle Prenite e d'altri minerali, conclude in appoggio di Blomstrand, che nella suopera — *Die Chemie der Jetzzeit* — ha dichiarato, che i mineralogisti debbono andare a rilento nel preferire alle antiche le moderne formole dei silicati che egli riguarda come artificiose e fondate sopra basi poco stabili. Non dubita neppure un istante che le nuove maniere di formulare i composti non convengano alle continue variazioni che avvengono nella chimica teorica, ma per i minerali pensa debbano conservarsi le antiche, che all' occorrenza si possono facilmente trasformare nelle moderne.

F. Fischer — *Determinazione dell'acido azotico nelle acque potabili per mezzo dell'indaco*, p. 57-62.

Questo metodo introdottto nella chimica analitica da Bossingault (e non da Marx come dice l'A.) è stato variamente modificato da Marx, da Goppelsröder, da Trommsdorff, da Scheurer Kestner, ecc; e nelle mani dei diversi esperimentatori ha dato resultamenti molto diversi.

Bemmelen dimostrò che le modificazioni da Marx, da Trommsdorff e da Goppeslröder portate al processo, lo aveva reso inesatto: e stabilì che la quantità di acido solforico da aggiungersi deve essere uguale al doppio del liquido contenente il nitrato; e che non si può raggiungere una precisa valutazione dell'acido nitrico, altro che mescolando la soluzione d'indaco all' acqua, poi mescolando al liquido azzurro l'acido solforico.

Ora il sig. Fischer con una serie di esperienze ha verificato che Bemmelen si è ben apposto al vero, quindi le sue asserzioni sono giuste. Goppeslröder fece conoscere che le impurità possono far diminuire la quantità dell'indaco decolorato; e Fischer ha confermato questo fatto aggiungendo alla soluzione da titolarsi dell' orina: certamente l'acido azotico sotto l'azione delle materie organiche, dell'acido solforico e del calore viene in parte scomposto.

Il metodo di Bemmelen, che richiede la ripetizione di molti saggi fatti un po' a tentoni, porta seco una forte spesa per l'acido solforico puro da adoperarsi. L'A. quindi mescolò la soluzione d'indaco (fatta con carmino d' indaco) con acido solforico, e poi a poco a poco ed agitando vi affuse una soluzione titolata di acido azotico, finchè il liquido non si colori un po' in verdognolo. Ecco i resultati da lui ottenuti.

Soluzione d'induco	*Acido solforico*	*Soluzione di* NKO_3	
10 c.c.	30 c.c.	1,55	1 c.c della soluzione conteneva gr.0,001 KNO_3.
10	30	1,65	
10	30	1,60	
15	40	2,40	
5	15	1,60	1 c.c. della soluzione conteneva gr.0,0005 KNO_3
5	15	1,65	
5	15	1,60	
5	15	1,60	
10	30	3,25	
10	30	3,15	
15	40	4,8	
15	40	4,8	

Quindi

1 c.c. di soluzione d'indaco corrispondeva a { 0,1604 Mil. KNO_3 / 0,10004 » HNO_3 }

Digitized by Google

Determinazioni fatte con acqua potabile:

S. indaco	H_2SO_4	Acqua adoperata
5 c.c.	+ 20 c.c.	5,0
5 »	+ 20 »	4,95
5 »	+ 20 »	5,0
10 »	+ 10 »	10,1

Dunque 1 litro conteneva gr.0,10004 di HNO_3, e secondo Bemmelen gr.0,0997.

Aggiungendo un poco di orina si ebbe gr.0,1721 invece di gr.0,1604 di KNO_3 quindi con questo metodo le sostanze organiche nuocciono meno che con gli altri di Marx e di Goppelröder.

Ecco ora un prospetto delle diverse determinazioni eseguite sopra varie acque potabili:

	Metodi usati					
Acqua di Hannover	Schösing	Fischer	Bemmelen	Marx		
Cleverthor (3)	gr.0,103	gr.0,100	gr.0,0995	gr.0,0889	HNO_3	(A. buona)
Cellersh (56)	0,254	—.	—	0,1890	»	(A.impura)
Seilester	0,239	0,228	0,2295	0,132	»	(A. impurissima
Scholoinstr	0,406	—	—	0,208	»	
Goseriede	0,346	—	—	0,106	»	

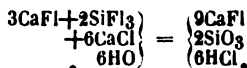
Per avere determinazioni precise l'A. preferisce a tutti gli altri il metodo di Schlösing modificato da Reichardt (Zeitschr. Anal. Chem. 9, 24).

Th. Scheerer e E. Drechsel—*Artificiale riproduzione della fluorina e dello spato pesante*, p. 63-75.

Il $CaFl_2$ non è stato sin qui riprodotto artificialmente in cristalli, come quello che esiste in natura. Gli autori hanno trovato che il $CaFl_2$ si scioglie nei cloruri fusi ($KCl—NaCl—CaCl_2$); e se si fa lentamente raffreddare la massa fusa, dopo il raffreddamento trattando con acqua si separò $CaFl_2$ cristallizzato. I cristalli però sono tutti ottaedrici e non presentano alcuna faccia dell'esaedro, che è la forma che pel solito presenta il $CaFl_2$ naturale.

Una soluzione acquosa di Silicofluoruro acido di calcio unita ad altra soluzione di $CaCl_2$ fu scaldata per 10 ore à 250° in tubi chiusi alla lampada: nel liquido si trovò dell'acido silicico amorfo (idrato), e sulle pareti dei tubi colla lente si videro dei cristallucci, alcuni dei quali erano degli ottaedri, altri dei cubo-ottaedri.

Gli autori rappresentano la reazione chimica che avviene tra le due sostanze nel modo seguente:

$$\left.\begin{matrix} 3CaFl+2SiFl_3 \\ +6CaCl \\ 6HO \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 9CaFl \\ 2SiO_3 \\ 6HCl. \end{matrix}\right.$$

Sebbene si ottenga acido silicico e non anidride silicica, e fanno osservare che còn l'acido idrofluosilicico ed il cloruro di calcio avviene una reazione consimile; soltanto si produce maggior quantità di HCl, che sembra non favorisca la formazione dei cristalli.

Del fluoruro di calcio amorfo rinchiuso con acqua acidulata con HCl in tubo saldato, e scaldato per 10 ore a 240° si trasformò in fluoruro di calcio cristallizzato in ottaedri.

Anche il fluoruro di bario amorfo fuso con fluoruro di potassio cristallizza in forma cubica.

La soluzione dello stesso fluoruro di bario, evaporando in un essiccatore dà cri-

Digitized by Google

stalli identici. Scaldato a 250° con soluzione di acido cloridrico, dette cristalli prismatici di cloruro di bario: e trattato nello stesso modo con una soluzione di acido azotico, detti pasimenti cristalli prismatici, che questa volta erano mescolati ad alcuni cubi.

Il solfato di bario è stato ottenuto in cristalli da diversi esperimentatori, che hanno tratto profitto dalla sua solubilità in diversi liquidi salini. Gli autori della memoria, che ora riassumiamo hanno allo stessso scopo fatto servire l'aumentata solubilità del solfato di bario nell'acqua molto riscaldata. Ad una soluzione allungata di cloruro di bario si aggiunse dell'acido solforico in eccesso, e si scaldò per 12 ore a 245° in tubi saldati: in tali condizioni si ebbero cristalli assai maggiori di quelli fin ad ora ottenuti.

Il fluoruro di calcio ed il solfato di bario trovandosi spesso in natura consociati, gli autori furono spinti ad investigare, come questi due corpi tra loro mutuamente si comportassero.

Sciogliendo per mezzo della fusione in una quantità grande di KCl+NaCl pesi equivalenti di fluoruro di bario, e di solfato anidro di calcio, invece di fluoruro di calcio e di solfato di bario cristallizzati, non si formò che un prodotto, che si presentava in aghetti microscopici bassi. Si ricorse allora alla via umida: in un tubo si pose acqua acidulata con HCl, un poco di fluoruro di bario, ed un pezzo di solfato di calcio che si tenne lontano dal primo per mezzo di fili di platino; indi si scaldò il tubo chiuso per 10 a 240°: si formarono cristalli prismatici di gesso e di anidride, ma non cubi di fluorina.

Venne tosto tentata altra prova: si riempì d'acqua un tubo ad U a pareti resistenti; si pose da una parte fluoruro di bario, da un altra gesso, e tra l'una e l'altra carta da filtri, come pure con carta da filtri si fecero dei turaccioli leggieri alle aperture del tubo ad U i quali pescavano nel liquido. Adagio adagio cominciarono a formarsi dei cristalli a foglie di felce, misti a cristalli cubici, di solfato di bario e di fluoruro di calcio. Ciò che venne confermato ampiamente da altri esperimenti. A quanto sembra può formarsi una chimica combinazione di solfato di bario e fluoruro di calcio, la quale si trova anche in natura (fluobarite dei mineralogisti).

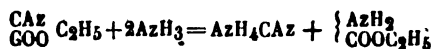
Dott. E Fleischer — *Semplicissima disposizione per filtrare secondo il principio di Bunsen*, p. 75-79.

L'Autore annunzia di avere immaginata una comoda e semplice disposizione di filtrare, applicando la rarefazione dell'aria come nell'apparato di Bunsen, in modo da non avere nessuno degl'inconvenienti dell'apparato del celebre chimico di Heidelberg. Ognuno si può immaginare in che questa disposizione consista, sapendo l'operatore rarefà l'aria coi propri polmoni in una bottiglia sulla quale per mezzo di tappo di gomma è fissato con imbuto.

Tutto il buono delle cose sta nel filtro, che deve essere fatto con due dischi soprannessi di carta, uno piccolo (all'esterno) l'altro grande.

A. Weddige — *Sopra alcuni derivati dell'etere cianocarbonico* (notizia preliminare), p. 79-82.

L'A. ha già mostrato che l'AzH_3 sciolta nell'alcoole reagisce sull'etere cianocarbonico con forte svolgimento di calore, e produce un corpo, che credè dapprima fosse l'amide dell'acido cianocarbonico, ma poi ha trovato che è uretana con cianuro di ammonio;

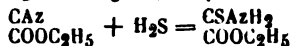
$$\begin{matrix}CAz\\COO\end{matrix} C_2H_5 + 2AzH_3 = AzH_4CAz + \left\{\begin{matrix}AzH_2\\COOC_2H_5\end{matrix}\right.$$

Non essendo con tal metodo giunto ad ottenere l'amide (poichè l'acido cianocarbonico si comporta con l'AzH_3 come l'etere clorocarbonico) l'A. spera ottenerla dal così detto *Flavenwasserstoff*, che ritiene come l'amide dell'acido cianocarbonico solforato.

Digitized by Google

L'anilina reagisce con l'etere cianocarbonico dando origine ad HCAz e all'etere carbossanilidico; in simil modo si comporta la metilammina.

L'HCl, anche a freddo, scompone l'etere cianocarbonico in acido ossalico e cloruro d'ammonio; a caldo la formazione va più spedita. È difficile ottenere apprezzabili qualità di un prodotto di riduzione (glicocolla), perchè nei liquidi alcalini si scompone producendo HCAz, nei liquidi acidi si trasforma in acido ossalico.

L'H_2S agendo sull'etere in discorso, produce un composto solubile nell'acqua calda, cristallizzato in prismi aghiformi gialli, fusibili tra 63-64°.

$$\begin{matrix} CAz \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2S = \begin{matrix} CSAzH_2 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Il sodio reagendo sull'etere cianocarbonico dà un prodotto bruno e viscoso.

L'A. facendo agire il bromo in tubi chiusi per 12 ore alla temperatura di 100-110° C. sopra l'etere cianocarbonico, ottenne insieme con un corpo viscoso una sostanza cristallizzata in piccoli prismi bianchi e duri, poco solubili nell'acqua e nell'alcoole, solubili nell'alcoole, fusibili tra 164 e 165°. Questa sostanza non contiene bromo e probabilmente è un polimero dell'etere cianocarbonico. Le liscivie alcaline bollenti la scompongono in AzH_3 e acido ossalico. Se la temperatura si eleva al di sopra di 110° la sostanza cristallizzata in parte si altera.

Teodoro Petersen — *Sulla costituzione dei derivati della benzina*, p. 82-96.

Petersen ha studiato l'azione del cloruro di jodio sull'acido picrico, ed ha sopratutto riconosciuti:

1) si forma il dinitroclorofenol di Faust e Saame, fusibile a 111°;

2) si produce nelle stesso tempo una piccola quantità del dinitroclorofenol, fusibile a 81°, di Dubois.

3) ottenne l'A. un fenolo nitrosostituito privo di Cl e di I, ma in piccola quantità, cristallizzato in lamine gialle, lucenti, discretamente solubili nell'acqua, le quali simulavano l'aspetto del picrato potassico e contenevano la stessa quantità di K di quest'ultimo sale. Per l'azione dell'acido azotico si separò l'acido, che forse poteva essere anche un isomero dell'acido picrico; ma l'A. ritiene come più verosimile, che fosse l'acido picrico medesimo.

Petersen, come Stenhouse, impiegò 3 p. di acido picrico cristallizzato e 1 p. di iodio ma in luogo di 3 p. di acqua, ne aggiunge 4 p. e per moderare la reazione fece gorgogliare il Cl nella mescolanza scaldata a b. m. fino a che non si condensò nel refrigerante unito al matraccio, ove avveniva la reazione, molto cloropicrina, e non si svolse in abbondanza ossido azotico. Interrotta la corrente del Cl, il liquido fu scaldato per poco tempo a b. m., il prodotto nitrato si precipitò dal liquido bruno con poca acqua, si lavò con acqua fredda, si sciolse in molta acqua (che lasciò indietro un poco di cloranile) e filtrato si saturò con K_2CO_3, si fece traversare il liquido rosso bruno per carbone animale: indi si precipitò l'acido con $AzHO_3$, si riportò allo stato di sale potassico, e si sottopose alla cristallizzazione frazionata.

Dapprima si separò il sale potassico del dinitroclorofenol (fusibile a 111°) con H_2O, in lamine brune, che colla purificazione divennero gialle, come le ottenne per la prima volta Faust. Il sale di bario sull'H_2SO_4 perdè $4H_2O$; altre $5H_2O$ a 180° rispondeva alle formole $(C_6H_2.(AzO_2)_2.ClO]_2Ba+9H_2O)$: gli presentava in aghi gialli, che perdendo l'H_2O divennero di color rosso mattone. Il sale d'argento, e quello di ammonio offrivano presso le stesse apparenze esteriori.

L'acido di Dubois non ancora ottenuto ben puro fu trasformato nel suo sale baritico, che è molto giallo e poco solubile, e da questo di nuovo separato. Il dinitroclorofenolo fusibile a 103° non esiste. Petersen sembra sospetti che anche il suo *dinitroclorofenol* fusibile a 69°, quello di Engelhardt e Latschinoff, fusibile a 70°, nonchè quello da lui medesimo descritto, come fusibile a 106°, possono essere tutti uno stesso prodotto più o meno puro. I sali di quest'ultimo ricristallizzati più volte danno infatti il *nitrodiclorofenolo* fusibile a 122° descritto da Fischer.

F. Sestini.

Digitized by Google

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin

Anno 6° vol, VI, N. 4

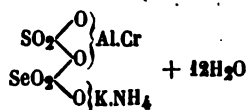
---

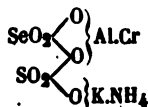
54. *Comunicazioni del laboratorio di chimica applicata dell'Università di Erlangen,* p. 162.

I. **Gerichten** — *Sull'acido selenico ed i suoi sali.* Il miglior modo di preparare l'acido selenico è quello di Mitscherlich un poco modificato; il selenio, puro o solforifero, è trasformato in acido selenioso per mezzo dell' acido nitrico e quindi in acido selenico aggiungendo potassa e facendo passare una corrente di cloro; poscia si precipita allo stato di seleniato baritico e si scompone questo a freddo con un eccesso di carbonato potassico: la scomposizione è molto completa, ma non tale da poter servire per determinazioni quantitative. Il seleniato e carbonato potassico così ottenuti si trattano con acido nitrico per neutralizzare l'ultimo, e quindi si precipita l'acido selenico allo stato di sale di piombo o di sale di cadmio, che poi si scompone con idrogeno solforato.

L'autore ha esaminato chimicamente e cristallograficamente i seguenti sali dell'acido selenico.

1) Gli allumi solfoselenici della formola:

$$\left.\begin{matrix} SO_2\langle^{O}_{O} \\ SeO_2\langle^{O}_{O} \end{matrix}\right. \begin{matrix}\}Al.Cr \\ \}K.NH_4\end{matrix} + 12H_2O$$

2) Gli allumi selenosolforici della formola:

$$\left.\begin{matrix} SeO_2\langle^{O}_{O} \\ SO_2\langle^{O}_{O} \end{matrix}\right. \begin{matrix}\}Al.Cr \\ \}K.NH_4\end{matrix}$$

3) I solfoseleniati doppj della formola:

$$m_2SeO_4+MSO_4+6H_2O.$$

Il sale di nichel di questa serie perde completamente l'acqua a 140°, ha il p. sp. di 2,34 e il vol. sp. di 103,5: si ottiene in bei cristalli verdi del sistema monoclino il cui esame ha dato:

$\infty P : \infty P = (110 : \bar{1}10)\ 106°\ 32'\ (110 : 1\bar{1}0)\ 73°\ 28'$
$0P : \infty P = (110 : 001)\ 78°3'\ 110\ 00\bar{1})101°,57'$
$0P : P\infty = 154°26 . 0P : 2P\infty = 117°46'$
$ac = 75°7'.$

L'autore ha pure ottenuto e trovato isomorfi col precedente i sali doppj formati dal seleniato potassico coi solfati cobaltoso, ferroso, zincico, manganoso, cadmico ramico, mercurico.

Digitized by Google

4) I selenosolfati della formola:

$$m_2SO_4.MSeO_4+6H_2O$$

dei quali ha particolarmente studiato il selenosolfato ramico potassico.

II. **Hilger** — *Sopra i costituenti chimici delle uova dei rettili.* Le esperienze dell'autore sono relative alla vipera inanellata e si riferiscono al tuorlo dell'uovo e al guscio.

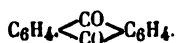
Il tuorlo conteneva: una sostanza proteica simile alla miosina cogli stessi caratteri che Hoppe-Seyler dà per la vitellina, lecitina e suoi prodotti di scomposizione, colesterina, ed in piccole quantità albuminato alcalino, albumina d'uova e grasso (8-9 per 0/0); poi fosfati, cloruri e solfati alcalini.

Il guscio era formato di carbonato calcico, fosfato calcico (senza composti magnesici) tracce di acido silicico e ferro e solfato di calce.

Oltre alle sostanze precedenti fu trovato come elemento del tuorlo e del guscio, un corpo organico, azotato straordinariamente resistente ed esente di solfo e fosforo, la cui composizione si avvicina molto a quella dell'elastina, dalla quale pur tuttavia differisce per la sua resistenza verso la potassa.

55. **R. Fittig** — *Sul fenantrene e l'antracene*, p. 167.

L'autore aveva precedentemente mostrato che il difenilenacetone fuso con la potassa si combinava ad HOK e forniva acido fenilbenzoico; quest'acido si fonde 110-111°, il suo sale calcico distillato con la calce fornisce del difenile mischiato al difenilenacetone che è il prodotto principale. La formazione di quest'ultimo prodotto dall'acido fenilbenzoico è perfettamente analoga a quella dell'antrachinone dall'acido benzoico, ammettendo come e molto probabile per l'antrachinone la formola:

$$C_6H_4.<^{CO}_{CO}>C_6H_4.$$

56. **H. Huebner e O. Breucken** — *Ricerche sui fenoli*, p. 170.

1) *Preparazione del monobromofenol* C_6H_4BrOH *per la distillazione secca dell'acido βbromosalicilico.* L'acido bromosalicilico fu ottenuto per l'azione del bromo sull'acido salicilico; distillato con la calce fornì il monobromofenol sotto forma di un olio bollente a 234°, il quale pel raffreddamento si rapprende in una massa cristallina. Esso fu trasformato in mononitromonobromofenol mischiando la sua soluzione in 10 p. di acido acetico diluito con una soluzione pure in 10 p. della quantità calcolata di acido nitrico fumante; questo nuovo composto cristallizza dall'alcool in aghi gialli splendenti, fusibili a 87-88°; ne furono preparati i sali baritico, potassico e sodio: esso è identico al monobromomonitrofenol ottenuto da Brunck bromurando il nitrofenol.

2) *Preparazione del monobromofenol dal fenol cristallizzato e il bromo.* Furono sciolti gr. 100 di fenol cristallizzato in gr. 300 di acido acetico diluito e vi si fece gocciolare raffreddando la quantità calcolata di bromo sciolta in circa gr. 200 di acido acetico. Il monobromofenol così ottenuto fu trasformato in dinitroderivato, trattandolo come precedentemente, ma col doppio di acido nitrico. Il binitromonobromofenol così ottenuto cristallizza in aghi gialli fusibili a 115° ed è identico a quello ottenuto da Armstrong trattando con acido nitrico il bibromofenolsolfato potassico e da Laurent bromurando il dinitrofenol. Il fatto che Koerner bromurando e quindi nitrando il fenol ottenne un binitroderivato fusibili a 78° si spiega ammettendo che per l'azione del bromo sul fenol si formino due bromofenoli isomeri, di cui l'uno fornisce il binitroderivato fusibile a 115°, l'altro quello fusibile a 78°. A confermare ciò fu dagli autori preparato del bromofenol nel modo sopradescritto, e si potè separare dal prodotto della reazione pel raffreddamento un corpo cristallizzato mentre

Digitized by Google

rimase un poco di una sostanza oleosa incristalliazabile in un miscuglio frigorifero.

Il monobromofenol cristallizzato si presenta in grossi cristalli simili a quelli dell'allume, e si fonde a 63 64° e bolle a 235-236°

3) *Preparazione dell'acido clorosalicilico per l'azione del cloro sull'acido salicilico.* L'acido salicilico fu mischiato col molto CS_2 e trattato con cloro secco proveniente da una quantità calcolata di pirolussite; svaporato quindi il solfuro di carbonio, fu ottenuto, cristallizzando il residuo dall'acqua bollente, dell'acido monoclorosalicilico puro fusibile a 172°,5: gli autori ne hanno esaminato i sali di Ba, Pb, Cu, Ag.

57. **H. Huebner e G. Weiss** — *Trasformazione dell'acido benzoico in acido metacloroortoossibenzoico,* p. 175.

Si ottiene facilmente l'acido *metaclorobenzoico* scaldando in tubi chiusi a 150°, gr. 7 di acido benzoico, gr. 4 di MnO_2 e gr. 40 di HCl fumante. Quest'acido scaldato con acido nitrico dà acido *metacloroortonitrobenzoico* fusibile 136°, il quale ridotto con Sn e HCl si trasforma in acido *metacloroortoamidobenzoico* (p. di fus 148°), che infine trattato con acido nitroso dà *l'acido metacloroortoossibenzoico.*

Quest'ultimo è identico all'acido clorosalicilico descritto nella precedente momoria di Hübner e Breuken.

58. **S. M. Losanitsch** — *Azione dell' acido benzoico sul solfocianato fenilico,* p. 166.

Scaldand in tubi chiusi a 130-150°, si forma, insieme a CO_2 ed H_2S, fenildibenzoilamide, fusibile a 155°; questa reazione è del tutto analoga a quella osservata da Hofman con l'acido acetico.

59. **P. Weselsky** — *Sopra alcuni prodotti jodurati di sostituzione,* p. 176.

L'autore insieme a Hlasiwetz aveva pubblicato una notizia preliminare (Gazz. chim. t, II, p. 216) sopra i prodotti jodurati degli acidi $C_7H_8O_3$ isomeri. Avendo però dopo quell'epoca Stenhouse ed Armstrong preparati collo stesso metodo altri prodotti jodurati che l'autore già aveva ottenuto, esso pubblica ora in modo preliminare la nota dei derivati ch'egli ha ottenuto ed analizzato. Essi sono:

Acido monojodoossibenzoico,
» dijodoossibenzoico,
» monojodoparaossibenzoico,
» dijodoparaossibenzoico,
» tetrajodoparaossibenzoico,
» monojodosalicilico,
» dijodosalicilico,
» mononitromonojodoossibenzoico,
» mononitromonojodoparaossibenzoico,
» mononitromonojodosalicilico,
Mononitromonojdofenol
Dinitromonojodofenol
Monojodoresorcina
Dijodoresorcina
Mononitrodijodoresorcina
Monojodotimol
Jodoanetol.

60. **W. Staedel** — *Sulla formazione e la scomposizione degli acetoni,* p. 178.

L'autore aveva predentemente mostrato che l'acido benzofenonparadisolforico fuso con la potassa si scompone in acido paraossibenzoico ed in fenol: analogamente il benzofenone si scinde in acido benzoico e benzina e fornisce quasi la quantità teorica di acido benzoico.

Digitized by Google

L'antrachinone fornisce un acido che è probabilmente il benzoilbenzoico di Zincke o un suo isomero.

Per le considerazioni teoretiche colle quali l'autore accompagna le sue ricerche rimandiamo alla memoria originale.

61. **F. Wibel** — *Comunicazioni del Laboratorio chimico del Ginnasio reale ed accademico di Hamburg*, p. 181.

1) **P. Horsin-Déon** — *Sui saccarati di calce ed i saccarocarbonati.*

2) **Wibel ed E. Zacharias.**

3) **Wibel** — *Pseudomorfi di gesso e vetro.*

4) **Wibel** — *Analisi di alcune acque dell'isola di Kephalonia.*

5) **Wibel** — *Il quarzo dell'Africa del sud, pseudomorfo della Krokydolite.*

62. **R. Fittig** — *Sopra un nuovo idrocarburo derivato del difenilenacetone*, p. 187.

Il difenilenacetone distillato sulla tornitura di zinco dà un idrocarburo fusibile a 113-114°, che senza dubbio deve avere la costituzione $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!> CH_2$ del difenilenmetane.

63. **C. Rammelsberg** — *Sulla grafite*, p. 187.

64. **W. Staedel** — *Sulla composizione degli acetoni col riscaldamento*, p. 189.

Scaldando il benzofenone con dieci volte il suo peso di polvere di zinco, distilla un liquido giallastro, che raffreddato in un miscuglio frigorifero si solidifica; l'alcool ne separa un prodotto cristallino, che è quasi insolubile a freddo in questo solvente e che si fonde a 199-200°, e lascia un residuo liquido bollente da 255 a 265°: l'autore crede che quest'ultimo sia del difenilmetane e considera il corpo cristallizzato come tretrafeniletane.

65. **G. Brigel** — *Sul piombo, le sue impurezze, e la loro influenza nell'uso tecnico dei metalli*, p. 191.

66. **F. Wreden** — *Corrispondenza di Pietroburgo del 6/18 febbraro 1873.*

P. Latschinoff ha continuato l'esame dei derivati del difenile che aveva incominciato con Engelhardt. Per separare il mono ed il bisolfacido corrispondenti, invece dei sali potassici bisogna adoperare quelli di rame. Il *difenilmonosolfato potassico*, che si ottiene puro per la scomposizione del corrispondente sale ramico, cristallizza dall'alcool diluito in aghi piatti od in tavole e contiene $2H_2O$; il sale ramico contiene $6H_2O$, è quasi insolubile anche nell'acqua bollente e cristallizza dall'alcool diluito in rombi o prismi. Fondendo il sale potassico di quest' acido con la potassa si ottiene *l'ossidifenile* $C_{12}H_9(OH)$, sostanza cristallizzata, fusibile a 164-165° e bollente a 303-308°; il suo derivato benzoilico si fonde a 152°

L'ossidifenile scaldato leggermente con l'acido solforico dà un miscuglio di mono e di bisolfacido, che si separano per mezzo dei sali potassici. Il disolfoossidifenilato potassico fuso con potassa dà prima monosolfodifenilato potassico e quindi *difenol* $C_{12}H_8(OH)_2$

L'ossidifenile trattato con acido nitrico del p. sp. di 1,2 fornisce due prodotti di sostituzione; il *mononitroossidifenile* si fonde a 67°, e cristallizza in prismi o laminette gialle; il *binitroossidifenile* si fonde a 154°.

Secondo F. Flavitzky l'alluminio scaldato col cloruro di zinco reagisce nel modo seguente:

$$3ZnCl_2 + 2Al = 2AlCl_3 + Zn$$

N. Mentschutkin ha trovato che l'acido parabanico può fornire dei sali; il sale potassico $C_3HKN_2O_3$ si forma come precipitato cristallino aggiungendo ad una soluzione alcoolica d'acido parabanico una di etilato potassico: questo sale mischiato con acqua alla temperatura ordinaria si trasforma in ossalurato: anche i sali sodici e ammonici si comportano egualmente; l'ultimo per lo scaldamento si dissocia com-

Digitized by Google

pletamente e scaldato a 100° in tubi chiusi in un'atmosfera d'ammoniaca si trasforma nel suo isomero l'ossaluramide.

A. Butlerow e B. Goirjainow hanno trovato che l'etilene a 160-170° è completamente assorbite dall'acido solforico.

La signorina Anna Wolkow scaldando l'etere isocrotilico con 1 p. 0/0 di H_2SO_4 in tubi chiusi e 150-160° ha ottenuto una quantità d'acetone maggiore di quella corrispondente al gruppo isocrotile.

Ivanow-Gajevsky ossidando la curcumina ha ottenuto acido tereftalico; la rosocianina non contiene boro e fusa con KOH dà acido paraossibenzoico.

Hemilian ha ottenuto l'acido solfobutirico scaldando a 145°, l'acido butirico con SO_3HCl.

P. Kurbatow facendo agire il joduro etilico sul solfito argentico non ha ottenuto l'etere solforoso, ma l'etere dell'acido etilsolfonico $S(C_2H_5)O(C_2H_5O)$ che bolle a 205-208°

67. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 24 febbraro 1873;* p. 197.

68. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 1 marzo 1873,* p. 200.

69. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda,* p. 204.

70. *Titoli dei lavori pubblicati nei recenti Giornali di Chimica (18 febbraro a 3 marzo),* p. 207.

E. Paternò

Comptes Rendus de l'Academie des Sciences

1873, t. LXXVI, dal n° 11 al n° 17

Berthelot — *Sul calore che si sviluppa nella combinazione degl' idracidi con l'acqua, e sopra il volume molecolare delle soluzioni,* p. 679-688.

P. Champion, H. Pellet e M. Grenier—*Della spettrometria; spettrosodiometro;* p. 707-711.

Gli autori descrivono un ingegnoso apparecchio, che chiamano *spettrosodiometro* perchè, come risulta dall'istesso nome datogli, puossi con esso determinare quantitativamente il sodio contenuto in una data sostanza, dalla maggiore o minore intensità della stria caratteristica dello spettro del metallo citato. Noi qui non possiamo dire il modo come servirsene, senza trascrivere la lunga descrizione dell' istrumento, laonde preferiamo rimandare il lettore alla memoria originale.

M. Janssen — *Nota sull'analisi spettrale quantitativa, a proposito della comunicazione precedente Champion, Pellet e Grenier,* p. 711-713.

Anche l'A. ha molto studiato sopra questo soggetto, e si può anzi dire che egli pel primo ideò applicare la spettroscopia all'analisi quantitativa, e che il Champion, Pellet e Grenier non hanno fatto che mettere in pratica le idee già dall'A. annunziate.

Ch. Violette — *Osservazioni, a proposito di una nota recente di Gernez, sulla cristallizzazione delle soluzioni soprasature,* p. 713-714.

Berthelot — *Sulla costituzione degl' idracidi disciolti e sulle reazioni inverse che essi esercitano,* p. 741-748.

Aug. Cahours — *Ricerche sopra nuovi derivati del propile* (seguito), p. 748-754.

L'A. ha voluto studiare l'azione di alcuni dei metalli appartenenti ad una sezione superiore a quella del mercurio, sulla combinazione che quest'ultimo metallo fa col propile, recentemente da lui preparata (V. Gazz. chim. t. III, p. 168); quella inoltre esercitata, sull'istesso mercurio propile, d'alcuni corpi semplici o composti, di na-

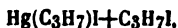
Digitized by Google

tura diversa dei precedenti, e finalmente il modo di comportarsi del joduro di propile in presenza dell'arsenico e degli arseniuri metallici.

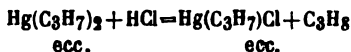
Già l'A., nella memoria precedentemente pubblicata, ci aveva annunziato, in succinto, che il mercurio propile era avidissimo pel bromo e pel jodio. I composti che si formano, secondo le proporzioni delle sostanze impiegate, sono i seguenti:

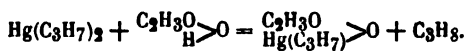
$$Hg(C_3H_7)I + C_3H_7I,$$

od

$$HgI_2 + 2C_3H_7I;$$

ed analogamente col bromo.

Facendo bollire il mercuro propile con una soluzione concentrata di acido cloridrico, bromidrico o jodidrico, si separa, in aghi brillanti, il cloruro, bromuro o joduro di mercurosopropile:

$$Hg(C_3H_7)_2 + HCl = Hg(C_3H_7)Cl + C_3H_8 \quad \text{ecc.} \qquad \text{ecc.}$$

L'acido solforico concentrato e l'azotico debole formano col mercurio propile dei sali cristalizzabili; con l'acido acetico glaciale avviene, scaldando in vasi chiusi a b. m., la seguente reazione:

$$Hg(C_3H_7)_2 + {C_2H_3O \atop H}{>}O = {C_2H_3O \atop Hg(C_3H_7)}{>}O + C_3H_8.$$

Con l'ossido di argento, in sospensione in poca acqua ed a caldo, genera l'ossido corrispondente di mercuroso propile, il quale, combinandosi cogli acidi, forma i vari sali. Fra questi, oltre agli alosali già menzionati e che possono ottenersi anche per questa via, l'A. ha preperati quelli provenienti dall'acido tartrico, arsenico ed ossalico: tutti poco solubili nell'acqua, ma molto nell'alcool, spezialmente l'ossalato, dal quale solvente può aversi cristallizzato in piccole tavole od in aghi setosi. La soluzione dell'ossido di mercuroso propile è molto alcalina.

Zinco propile. È un liquido bollente tra 158 e 160°, che s'infiamma all'aria od in una atmosfera di cloro, producendo, nel primo caso dell'ossido di zinco, e nel secondo del cloruro ed acido cloridrico, con deposito di carbone. L'acqua lo scompone. Col tricloruro di fosforo o di arsenico dà, a quanto sembra, la *tripropilfosfina* e la *tripropilarsina*. Si combina cogli acidi, sviluppando C_3H_8.

Scaldato in vaso chiuso ed a b. m. (a freddo la reazione è troppo lenta) col joduro di tristanpropile (V. Gazz. chim. t. III, p. 169), ed agitando il prodotto con soluzione di potassa in eccesso, si separa un liquido incoloro e mobile, dotato di odore etereo e piccante, il quale bolle a 222-225°, ed ha, a 14°, la densità di 1,179. Questo liquido è il tetrastanpropile. Gli acidi azotico e solforico l'attaccano con molta energia, formando composti cristallizzabili, che son probabilmente, i sali corrispondenti di tristanpropile.

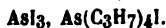
Lo zinco propile (V. pag. citata) si prepara scaldando in tubi chiusi per dieci o dodici ore a 120-130°, il mercurio propile con dello zinco in pezzetti. Com'è naturale, essendo il prodotto, come quelli analoghi delle serie più basse, infiammabile all'aria, devono prendersi le solite precauzioni.

Alluminio propile. Questo composto, che si prepara come il precedente con lo zinco, e che gode quasi delle stesse proprietà, è un liquido che distilla a 248-252°.

Azione dell'arsenico libero e degli arseniuri metallici sul joduro di propile. La reazione avviene in tubi chiusi e scaldando a 175-185 per 24 o 30 ore, e si forma, come nel caso dei joduri di metile ed etile, un olio bruno e denso, che si rapprende pel

Digitized by Google

raffreddamento. Lo si purifica spremendolo fra carta e cristallizzandolo dall'alcool caldo, ed allora corrisponde alla formola:

$$AsI_3,\ As(C_3H_7)_4I.$$

Trattando questo joduro doppio con soluzione di potassa concentrata e cristallizzando nuovamente dall'alcool, si ha il

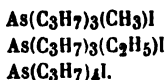
$$As(C_3H_7)_4I,$$

il quale combinandosi col jodio, dà un perioduro.

Se invece di sottoporre il prodotto grezzo primitivo ai precedenti trattamenti, lo si distilla a secco con potassa caustica, passa un olio di odore simile alla trietilarsina, e che è l'arsentripropile:

$$As(C_3H_7)_3.$$

Gli joduri di metile, etile e propile si uniscono a questo composto sotto l' influeza di un dolce calore producendo quest'altri:

$$As(C_3H_7)_3(CH_3)I$$
$$As(C_3H_7)_3(C_2H_5)I$$
$$As(C_3H_7)_4I.$$

L'A. sostituendo allo arsenico il suo composto con lo zinco, niente mutando delle sopradette condizioni, ha preparato il:

$$Zn_2I,\ As(C_3H_7)_4I,$$

che si comporta con la soluzione di potassa come l' analogo più sopra studiato; ed inoltre ha anche impiegato gli arseniuri di sodio e di potassio, coi quali ultimi la reazione avviene più facilmente. Ma di qoesto ci promette occuparsi in una prossima pubblicazione.

E. Marchand — *Misura dell'azione chimica prodotta dalla luce solare*, p. 762-766.

Fra le proprietà inerenti alla luce solare, ci dice l'A., quella che più particolarmente è stata l'oggetto dello studio dei chimici, si è la facoltà che essa luce gode di potere provocare delle modificazioni negli aggruppamenti degli atomi dei corpi esposti alla sua azione; e qualcuno anzi ha tentato misurarne la potenza, come Bunsen e Roscŏe, i quali esponendo all'azione dei raggi solari un miscuglio a volume eguali di cloro ed idrogeno e studiando l'andmento del fenomeno, poterono dedurne delle conclusioni spesso esatte e di molto interesse; ma assai esagerate la dove vengono all'apprezzazione dell'intensità o valore della forza chimica.

Si sa infatti che la forza per la quale avvengono i fenomeni chimici, ha sempre per esatta misura un numero di calorie, costante per ciascun caso dato, che divengono libere o sono assorbite, secondo che si tratta di una combinazione o di una dissociazione degli elementi. Or adunque i fenomeni provocati dalla forza dei raggi solari essendo endotermici, deve evidentemente trovarsi in essi la somma del calore necessario al compimento di questi fenomeni. Si dedusse dai lavori di Bunsen e Roscŏe che le irradiazioni chimiche emanate dal sole possano mettere in giuoco da quattro a cinque mila volte in più tante calorie, di quante se ne trovano nei raggi, che vanno ad investire i corpi. L'A. combatte queste conclusioni, ed all'uopo ha fatto utilissime esperimenti.

Egli pensò che onde apprezzare esattamente la misura degli effetti prodotti, non

Digitized by Google

necessitava tener conto della natura della manifestazione termica; e che conseguentemente facendo agire la luce sopra un combustibile, posto in un mezzo capace di cedergli l'ossigeno e farlo bruciare, si potevano benissimo avere risultati precisi ed esatti. Egli quindi espose all'azione della luce solare una soluzione contenente equivalenti eguali di percloruro di ferro ed acido ossalico, e riconobbe che la reazione, allorquando la soluzione è fatta in proporzioni convenienti, va con una grande regolarità; che lo sviluppo dell'acido carbonico risulta sempre proporzionale alla somma dell'energia spesa, e che questa energia vien rappresentata, per ciascun centimetro cubo di gas prodottosi, dalla liberazione di cal.0,001356.

Quattro anni di esperienze consecutive ha fatto constatare all'A. i fatti seguenti:

1° Il liquido fotometrico esposto all'azione dei raggi solari viene impressionato soprattutto dai raggi compresi fra le linee F e G, vale quanto dire dai raggi bleu, l'azione dei quali, a parità di condizioni, è molto più energica di quella dei raggi violetti, anche in rapporto a quello più vicino alla linea G.

2° Allorquaudo l'apparecchio nel quale avviene la reazione è situata orizzontalmente ed a livello del mare, ed il cielo di una serenità perfetta, l'intensità della forza chimica si traduce, per ciascun minuto di esposizione alla luce, e per ogni c.q. della superficie impressionabile, in un volume di acido carbonico che l'esperienza permette di esprimere col prodotto che si ottiene moltiplicando per l'altezza vera del sole, al momento scelto, il volume costante cc.0,000923, accresciuto di tante volte cc.0,00000729, quante sono i gradi meno uno che si misurano nell'altezza dell'astro.

Sono questi i termini della legge che presiede allo sviluppo della forza chimica della luce sul nostro globo, al livello del mare. Essi ci permettono calcolare l'intensità dell'azione che può essere esercitata, in un istante o giorno dato, sopra un punto qualunque della superficie terrestre, rischiarata attraverso un' atmosfera ben trasparente, purchè si conosca l'altezza esatta del sole, sull'orizzonte del punto, durante tutto il tempo fissato, o per ciascuno istante di questa durata; perchè in modo inverso dei raggi termici, i chimici non sono punto alterati, nella manifestazione dei loro effetti, dalle correnti atmosferiche; e questa circostanza fa sì che i climi chimici, considerati dal punto di vista da massimi che li caratterizzano, si prestano ad uno studio teoretico buono a farci conoscere la loro distribuzione e natura; essendo l'azione chimica esercitata dalla luce sempre in relazione diretta con l'altezza del sole sopra l'orizzonte. Non pertanto questo studio teoretico non può farsi che solo in relazioni ai massimi, perchè lo stato di serenità del cielo modifica la natura della reazione, la di cui intensità ne dipende, per altezze eguali dell'astro luminoso, anche ammettendo che le nuvole bianche non godano della facoltà di concentrare in esse l'energia della reazione, e di versarla in seguito sul suolo accrescendo l'intensita del fenomeno provocato dalla luce agente sui corpi rischiarati.

L'A., per difetto di spazio, non ha potuto comunicarci il valore dei differenti climi da lui calcolati, per i giorni di equinozio e di solstizio, sulle parallele prese da cinque in cinque gradi a partire dall'equatore e fino al polo; e si limita a constatare il fatto. che per tutto il giorno di solstizio, l'azione esercitata dalla luce al polo è più considerevole di quella che si compie all'equatore, sopra ciascuna, ci s'intende, unità di superficie illuminata, ed ammessa l'atmosfera perfettamente trasparente: la forza fotochimica, infatti, può mettere, sopra ciascun metro quadro di superficie in movimento 498 calorie al polo, e sole 479 all'equatore. Sulla 25 parallela ne utilizza 657. In un giorno di equinozio, la dispensa media di forza è, per ciascuno emisfero, sulla 41ª parallella, ove si mettono in movimento 346 calorie.

Avendo l'A. fatte tutte le sue osservazioni a Fécamp, fu condotto a determinare i valori, medio e massimo, del clima chimico di questa città. Il primo viene misurato per ciascun giorno dell'anno e per ciascun centimetro quadrato di superficie impressionata, dello apparecchio fotometrico, dal movimento di cal.0,01495, o dallo svi-

luppo di cc.11,027 di acido carbonico. Questa azione non rappresenta che il 49 p 0/0 dell'effetto che dovrebbe esser prodotto se, nella città menzionata l'atmosfera si mantenesse sempre di una serenità perfetta; perchè l'esperienza ed il calcolo provano che, in questo caso, lo sviluppo quotidiano medio del gas si eleverebbe a cc.23.934.

La differenza è dovuta all'influenza esercitata dalla caligine, la quale in media quotidiana, si è elevata, nel tempo delle osservazioni, a 0,63. Nel fatto la differenza è meno grande di quanto dovrebbe essere, poichè l'effetto prodotto, considerato solamente nei suoi rapporti con lo stato di serenità del cielo, dovrebbe risultargli esattamente proporzionale. Questo stato si è trovato eguale a 0,37. La differenza in più è principalmente dovuta all'influenza delle nuvole bianche, così comuni nei lidi della Manica, perchè questa influenza si manifesta sempre per un accrescimento d'intensità degli effetti prodotti.

L'A. ha tentato determinare il valore relativo delle resistenze opposte dai diversi strati d'aria al passaggio delle forze radiate dal sole, ed ha dovuto, per arrivare a questo risultato, calcolare la spessezza dell'atmosfera: egli si limita a dirci che, appoggiandosi solo sopra considerazioni d'ordine fisico e d'ordine geometrico, ha potuto concludere che il limite di espansione delle particole gassose non sia inferiore a 323500 metri, nè superiore ai 340000.

Inoltre volendo determinare il rapporto esistente tra l'intensità delle radiazioni chimiche poste a servizio della vegetazione e la quantità che n'è dispersa durante l'assimilazione del carbone, ha trovato che per lo sviluppo del trifoglio, considerato sotto questo punto di vista speciale, nella grande coltura, attorno a Fécamp, non abbisogna che la ottava parte circa della forza chimica alla quale si trova soggetto.

In ultimo ha anche determinato il rapporto che esiste tra il calore e la forza chimica capace di utilizzarlo, contenuti in ciascun raggio di luce: la forza chimica non può, al massimo, mettere in movimento che la settima parte del calorico trasportato. Ciò val quanto dire che la forza di reazione che l'autore a visto agire ed ha misurato risulta 16127 volte meno attiva di quella che ha determinato gli effetti apprezzati da Bunsen e Roscoë. L'A. segnala questa grande differenza.

Abbiamo voluto trascrivere quasi intera questa memoria sembrandoci molto importante.

Ch. Sainte-Claire Deville. — *Osservazioni relative alla comunicazione di E. Marchand*, p. 766.

Il Deville ci dice che avendo avuto occasione di esaminare l'ingegnoso apparecchio del Marchand, è restato convinto della commodità e facilità con la quale lo stesso funziona.

A. Houzeau — *Dosamento volumetrico dell'acido carbonico*, p. 773.

Il metodo che ci suggerisce l'A. consiste nel fare assorbire l'acido carbonico da una soluzione titolata di soda addizionata di ossido di zinco; rendere in seguito insolubile il carbonato formatosi, precipitandolo con l'idrato ed il cloruro di bario neutro e determinare, per mezzo di una soluzione titolata di acido solforico, la soda restata inalterata.

La soluzione alcalina si prepara sciogliendo a caldo in circa 100cc. di lesciva di soda a 36 gradi un grammo di ossido di zinco, versandovi, dopo raffreddamento, altri 100cc. di lesciva, e diluendo con acqua fino ad avere un litro di liquido. Un centimetro cubo della soluzione così preparata non deve esigere, per neutralizzarsi, più di 30 a 31cc. della soluzione acida, qualora questa contenga gr. 3, 5 di H_2SO_4, e corrisponde a 1,57 p. 0/0 di CO_2.

Ordinariamente, per ogni operazione, s'impiegano 10cc. di soluzione, ma qualora durante l'assorbimento dell'acido carbonico, si vedesse la soluzione divenire torbida, per la precipitazione dell'ossido di zinco dovuta alla formazione di bicarbonato, pri-

Digitized by Google

ma di passare alla precipitazione del carbonato, bisogna aggiungerne una altra quantità nota e sufficiente, p. es. altri 10cc.

A. Clermont — *Ricerche sull'acido tricloracetico ed i tricloracetati*, p. 774-775.

In seguito a quanto fu dall'A. pubblicato, (V. Gazz. chim. p. 620 e 627, t. I, e pagina 274 e 281 t. II), aggiunge ora che può anche ottenersi l'acido tricloracetico ossidando l'idrato di cloralio con l'acido cromico; e descrive alcune altri sali, cioè due di mercurio, uno di zinco ed il tricloracetato di urea.

Joseph Boussigault — *Sulla rottura della pellicola delle frutta esposte ad una pioggia continua; esperienze sull'endosmosi, fatte sopra foglie e sopra radici*, p. 776-779.

Lecoq de Boisbaudran — *Sullo spettro dell'acido borico*, p. 833-835.

A. Béchamp — *Sull'alcool e l'acido acetico normali del latte, come prodotti della funzione dei microzima*, p. 836-839.

L'A. ha constatato la presenza dell'alcool e dell'acido acetico nel latte fresco, appena munto.

Noi non possiamo seguire l'A. nelle sue dissertazioni, e ci limitiamo solo a dire che egli combatte la teoria del Liebig sull'alterabilità delle sostanze albuminoidi nei fenomeni di fermentazione; ed agli esempii dati aggiunge quest'altro, cioè: che nell'inacidimento del latte la caseina e le altre materie albuminoidi rimangono inalterate. L'A. dice che avendo determinato il potere rotatorio della caseina, che ha trovato sensibilmente quadruplo di quello dell'albumina, tanto la caseina estratta dal latte rappreso, quanto quella dal latte fresco hanno lo stesso potere rotatorio.

Becquerel — *Memoria sulle pile ed azioni elettrocapillari*, p. 845-851.

Si legga la memoria originale.

Van der Mensbrugghe — *Lettera relativa alla cristallizzazione delle soluzioni soprasature*, p. 874.

Traduciamo la lettera:

« Vi prego far conoscere all'Accademia il mio pensiero, dopo la discussione scientifica tra Gernez, Viollette, Coppet e me. Avendo acquistato, mercè l'esperienze sì belle e sì numerose di Gernez e Viollette, la formale convinzione che la tensione superficiale dei liquidi non goda, nella cristallizzazione delle soluzioni soprasature, della parte importante, che io le assegnava, appoggiandomi alle lunghe ricerche di Tomlison, prego l'Accademia voler considerare come non avvenute le comunicazioni da me spedite sopra questo soggetto ».

Th. Du Moncel — *Nota sugli effetti prodotti dalle correnti elettriche sul mercurio immerso in differenti soluzioni*, p. 880 884.

Balard — *Azione dissolvente della glicerina sugli oleati metallici, gli oleati calcarei, ed il solfato di calce*, p. 884-885.

Gli studî dell'A. hanno uno scopo industriale: quello dell'applicazione della glicerina nella fabbricazione della lana.

100 parti di glicerina pura della densità di 114, sciolgono 0,71 di sapone di ferro, 0,94 di sapone a base di magnesia e 1,18 a base di calce. Il solfato di calce vi si scioglie nel rapporto del 0,957 p. %, e di più la sua solubilità aumenta con la temperatura.

Rabuteau — *Degli effetti tossici dei joduri di tetrametilammonio e di tetramilammonio*, p. 887-890.

Dall'esperienze dell'A. risulta che i composti nei quali tutto l'idrogeno dell'ammonio, come ad esempio i joduri in parola, sia stato sostituito con radicali alcoolici, godano della proprietà di essere potenti veleni dei nervi di moto, val quanto dire paralizzattori.

Th. Du Moncel — *Sugli effetti prodotti dalle correnti sul mercurio immerso in differenti soluzioni*, p. 958-960.

P. Thenard e Arn. Thenard — *Sulla condensazione dell'ossido di carbo-*

Digitized by Google

nio e dell'idrogeno, d'una parte, e dell'azoto e dell'idrogeno dall'altra, per mezzo degli effluvî elettrici, p. 983-985.

Fu pubblicato dagli autori (V. Gazz. chim., t. III, p. 227) che assoggettando all'azione degli effluvî elettrici un miscuglio a volumi eguali di acido carbonico e protocarburo di idrogeno, questi corpi gassosi si trasformano in un liquido vischioso e limpido, mentre, viceversa, sottoposti all'azione delle scintille, il volume della miscela cresce, e può constatarsi la produzione di ossido di carbonio ed idrogeno. Ora aggiungono che, nelle istesse condizioni, anche l'ossido di carbonio e l'idrogeno sono capaci, e forse con più prestèzza, di trasformarsi in un liquido oleoso; e che con l'azoto e l'idrogeno, nel rapporto di 1 a 3, si forma ammoniaca. In quest'ultimo caso è quasi indispensabile, perchè la reazione non si arresti, che l'ammoniaca si faccia, a misura che si va formando, assorbire da un acido, p. es. il solforico.

Gli autori però non trascurano farci osservare che il fatto della formazione dell'ammoniaca, anzichè rischiarare la quistione, la rende più incerta: essendo noto come il Chabrier, (V. Gazz. chim. t. II, p. 499) abbia constatato la formazione di questa base, facendo agire le scintille sull'istesso miscuglio di azoto ed idrogeno, e che la combinazione va molto meglio aggiungendo un poco di acido.

Gli autori ne continuano lo studio.

F. P. Le Roux — *Sopra un illuminatore spettrale*, p. 998-1000.

L'A. descrive un apparecchio per mezzo del quale si può far variare con molta prestezza la natura (le parti costituenti la luce bianca) della luce, rischiarante il collimatore, nelle esperienze di ottica, nelle quali devono successivamente impiegarsi luci semplici di vario colore.

H. Gal — *Ricerche sul cloruro, bromuro e joduro di tricloracetile*, p. 1019-1021.

Facendo agire il tricloruro, tribromuro o trijoduro di fosforo sull'acido tricloracetico, preparato ossidando il cloral con l'acido nitrico, l'A. ha ottenuto il cloruro, bromuro e joduro di tricloracetile. Il primo, identico all'aldeide perclorurata, bolle a 118°; il secondo a 143° ed il terzo forse a 180°. Diciamo forse perchè l'A. non ha potuto avere che in piccola quantità questo derivato jodurato.

L'A. ha esaminato l'azione dell'acqua e dell'alcool sui tre derivati sopra citati: per l'azione della prima si forma, come è da prevedersi, nuovamente l'acido tricloracetico; per mezzo del secondo, l'etere corrispondente.

F. Schlagdenhauffen—*Azione del solfuro sodico sulla glicerina*, p. 1021-1023.

Dal prodotto della distillazione della glicerina col solfuro sodico, nel rapporto di 1 a 2, l'A. ha separato un liquido bollente a 58°, della densità di 0,825 a 15°; di odore etereo ed agliaceo, simile a quello del mercaptan; solubile completamente nell'etere e nell'alcool. La soluzione alcoolica precipita le soluzioni alcooliche di cloruro di oro, in bianco gelatinoso; di nitrato argentico, in giallo chiaro; d'acetato piombico, in giallo arancio; di cloruro mercurico, in bianco.

L'acido nitrico l'attacca con violenza, ma senza produrre l'olio bruno, che si forma nell'azione dell'acido istesso sul mercaptan.

L'ossido di mercurio vi si scioglie, ed allorquando il corpo solforato è già saturato di ossido, si formano due strati, di cui l'inferiore si rapprende in una massa cristallina. Liberati dal liquido superiore, questi cristalli si sciolgono nell'etere e nel solfuro di carbonio. La loro solubilità nell'alcool a 98° è molto minore; ma anche da questo solvente per raffreddamento si possono avere degli aghi vetrosi brillantissimi. Il punto di fusione di questo mercaptido è situato a 35°.

L'A. dice che le analisi del liquido in parola hanno dato risultati che mostrano essere lo stesso di composizione diversa del solfidrato etilico.

La presente memoria deve considerarsi come una comunicazione preliminare.

F. Hamel — *Metodo per dosare l'ossigeno nell'acqua ossigenata e negli altri liquidi, per mezzo di una soluzione titolata*, p. 1023.

Mettendo in presenza una soluzione di permanganato potassico con altra di acqua

Digitized by Google

ossigenata si ha sviluppo di ossigeno, e questo sviluppo cessa allorquando la soluzione di permanganato più non si scolora. Si può adunque titolare una soluzione di permanganato, misurando il volume d'ossigeno che essa svolge, nella scomposizione di una quantità nota di acqna ossigenata; e viceversa può usarsi la soluzione titolata di permanganato nelle determinazion dell'ossigeno.

P. Thenard ci ricorda che l'anno passato (V. Gazz. chim. t. II, p. 599) ci fece conoscere:

1° Che se l'acido arsenioso viene ossidato dall'ozono, l'acqua ossigenata non l'altera punto;

2° Che aggiungendo a dell'acido arsenioso, prima dell' acqua ossigenata e poi del permanganato potassico, l' acido non vien ossidato che quando tutto il biossido di idrogeno sia stato decomposto;

3° Che operando ad una temperatura superiore a zero (Gazz. chim. t. II, p. 496) si sviluppa una quantità di ossigeno doppia di quella che soprossida l' acqua, una metà essendo fornita dell'acqua e l'altra dal permanganato, il quale se il liquore è acido, e ridotto allo stato di sale di protossido.

Da questi fatti, dice il Thenard, emergeva la possibilità della determinazione dell'acqua ossigenata per mezzo del permanganato; ed infatti, da quel tempo, nel suo laboratorio ed anche in qualche altro, non si usa altro metodo.

J. Chautard — *Influenza dei raggi di vario colore sullo spettro della clorofilla* p. 1031-1033.

Berthelot — *Sul calore che si sviluppa nella reazione tra gli alcali e l'acqua: potassa e soda,* p. 1041-1048.

Si legga la memoria.

P. Thenard e A. Thenard — *Sulle combinazioni che si formano per l'influenza degli effluvi elettrici, tra il gas delle paludi e l'acido carbonico, o l'ossido di di carbonio e l'idrogeno,* p. 1048-1051.

Gli autori dimostrano che tanto nell'uno, quanto nell'altro caso la reazione è molto complessa, formandosi varî composti; e che quindi le cose non vanno così semplicemente, come potrebbe credersi leggendo la memoria di B. C. Brodies, pubblicata recentemente nel *Chimical News*. Il Brodies lavorando sopra la miscela di ossido di carbonio ed idrogeno, non riuscì a condensarla completamente, e constatò la formazione di acqua e di gas delle paludi.

De Gouvenain — *Ricerche sulla composizione chimica delle acque, termominerali di Vichy, Bourbon—l'Archambault e di Néris (Allier), relative alle sostanze generalmente contenute in piccola quantità nelle acque,* p. 163-166.

Secondo l'A. queste acque contengono poco jodio (quantità eccessivamente tenue), ma, relativamente, molto più bromo e fluoro. Contengono inoltre un gran numero di altri corpi, come p. es. arsenico, zinco, piombo, rame, ecc., che ne attestano l'estrema complicazione, e la di cui presenza servirà forse un giorno a spiegare le cause delle loro proprietà terapneumatiche.

J. Chautard — *Esame delle differenze che presenta lo spettro della clorofilla secondo la natura del solvente,* p. 1066-1069.

Lecoq de Boisbaudran—*Sullo spettro di emissione dell'erbina,* p. 1080-1082.

Contrariamente alle asserzioni di Bunsen e Bahr l' A. ha trovato che lo spettro dell'ossido d'erbio solo differisce fortemente dallo spettro dato dalla erbina addizionata d'acido fosforico, come può vedersi dalla tavola seguente:

	Erbina. Lunghezza delle onde	*Fosfato di erbio. Lunghezza delle onde*
δ {	660,9 654,6	691,3 circa. Centro di una stria debole
	649,2	669,4
	640,4 circa. Debole.	659,7

Digitized by Google

Erbina. Lunghezza delle onde

γ	563,1
θ	551,4 circa. Centro d'una stria
	541,3
β	538,7
	534,6
	526,4
α	522,8
	520,4 Meno forte di 522,8.
	512,3 circa. Centro di una stria.
	503,8 circa. Debole.
η	491,0 Centro di una stria.
	475,6 circa. Centro di una stria debole
ε	464,8 Centro di una stria.
	456, circa. Centro ecc.
ζ	450,0 Centro di una stria.

Fosfato di erbio. Lunghezza delle onde

α	652,6
ε	643,2
γ	550,7
	546,3
	539,1
β	523,8
	520,8 Un poco più forte di 523,8.
δ	492,8 Centro di una stria.
	487,8 Più forte di 492,8.
	456,7 circa. Centro di una larga stria.

L'A. aggiunge che forse anche gli spettri dati dal silicato e borato presentano delle differenze.

L. L'Hôte—*Sulla fabbricazione del solfato di ammoniaca per mezzo dei ritagli azotati*, p. 1085.

Si trattano a freddo o scaldando appena i ritagli di lana, pelli, cuoi, corna, ecc. con una soluzione al 10 p. 0/0 di soda caustica. Il liquido vischioso che così si ottiene s'impasta con calce spenta e la massa si mette in storte di ghisa, che si fanno comunicare con apperecchi contenente dell' acido solforico commerciale. Dapprima le storte si scalderanno leggermente; quando lo sviluppo gassoso sarà terminato si porteranno al rosso. In esse, terminata l'operazione, si troverà del carbonato sodico e calce viva, e si potrà quindi riavere la soda.

Il solfato ammoniaco così preparato bisogna purificarlo.

Samson Jordan—*Sulle condizioni della fabbricazione delle ghise estrasiliche negli alti forni*, p. 1086-1088.

Roux e Sarrau — *Esperienze sugli effetti della dinamite*, p. 1089 1092.

Gli autori, caricandone delle bombe di prova, che sono di ghisa e presentano sensibilmente la stessa resistenza, hanno esaminato le proprietà esplosive di alcune dinamiti, e le condizioni necessarie perchè esse possano esplodere con violenza. Possiamo dire, in generale, che le loro esperienze vanno di accordo con le altre brillantissime fatte pubblicamente dal Nobel.

La dinamite, dicono gli autori, infiammata per mezzo di una violenta percussione, come quella per esempio prodotta da una forte capsula fulminante, fa esplosione, anche all'aria libera, e, confinata, produce un effetto tale che 1 di nitroglicerina corrisponde al meno a 10 di polvere ordinaria. Infiammata, viceversa, con qualsiasi altro mezzo, senza percussione, essa si fonde semplicemente all'aria libera, e, in uno spazio limitato, qualunque siansi la temperatura e la pressione alle quali sottostà la materia, quantunque possa fare esplosione, questa sarà affatto di natura differente. In vece di una esplosione di prim'ordine o detonazione, non sarà più che

Digitized by Google

una esplosione di secondo ordine, il di cui effetto per 1 di nitroglicerina corrisponde a circa 2 di polvere.

Il fatto dei due ordini di esplosioni così differenti prodotti dalla dinamite, ci fa comprendere come alcune varietà di essa, contenenti la stessa proporzione di nitroglicerina, possano esser dotati di potère esplosivo differentissimo. Una dinamite è tanto più forte quanto più facilmente può inflammarsi per l'urto ricevuto. Allora quando l'accendimento è facile, gli effetti della percussione prodotti dall'esca si trasmettono immediatamente a tutta la massa: questo è il caso delle dinamiti preparate con sabbie quarzose. Quando, al contrario la sostanza sotto l'urto si inflamma con difficoltà, anche l'azione si trasmette incompletamente; una parte sola della massa detona, l'altra agisce per esplosione semplice. Si ottengono questi effetti con le dinamiti preparate con materie plastiche, per esempio l'ocra.

Gli autori hanno potuto constatare che la detonazione di una porzione di dinamite non provoca necessariamente la detonazione di una altra massa vicina; ma quest'ultima può inflammarsi e produrre una esplosione di secondo ordine. La propagazione degli effetti è di tanto più difficile quanto le dinamiti sono, per loro natura, più difficili ad accendersi.

A. OGLIALORO.

Bulletin de la Société chimique de Paris

t. XIX, dal n° 8 al n° 12 (1)

L. Joulin— *Ricerche sulle doppie decomposizioni saline* (prima memoria), p. 238-345.

H. Rose ha interpetrato così l'azione dei carbonati alcalini sui sali metallici : con le basi forti (barite, stronziana, ossido d'argento e di mercurio) si ottengono i carbobonati puri; colle basi deboli l'acqua agisce come acido spostando una parte di acido carbonico e producendo gli idrocarbonati ; e finalmente colle basi debolissime (sesquiossido di ferro, d'antimonio, di alluminio) si ottiene l' idrato quasi puro. Ammette inoltre che quando l'ossido non si combina con l'acqua, la formazione dell'idrato è da attribuirsi ad una piccola quantita d'alcali che si trova nel carbonato.

L'autore ha ripreso queste esperienze, ed ha avuto risultati che sono in disaccordo con quelli di Rose. Noi rimandiamo alla memoria originale pei dettagli, e diamo solo le conclusioni che l'autore stesso tira dalle sue esperienze.

Le cause che concorrono alla produzione dell'ossido nella reazione dei carbonati alcalini e dei sali metallici, sono:

1° *L'azione dei sali alcalini fissi sopra i sali metallici dello stesso genere, al contrario poco stabili, ai quali essi levano dell'acido per soddisfare alla loro alcalinità;*

2° *Il rallentamento della reazione dei corpi a debole affinità, sotto l'influenza della diluzione per equivalenti eguali, o nei primi tempi della reazione sopratutto per un eccesso dell'uno dei sali, rallentamento che permette all'azione secondaria di prodursi.*

Questo rallentamento ha luogo egualmente nelle reazioni dei sali ad affinità energiche; lo si ha osservato col solfato di sodio e il cloruro di bario, col monosolfuro di sodio e il solfato di manganese.

Bisogna dunque tener gran conto del tempo necessario pel compimento delle rea-

(1) *Non essendoci pervenuto il n° 7, daremo in seguito il sunto delle memorie che contiene.*

Digitized by Google

zioni nelle diverse operazioni dell'analisi chimica, e si capisce come gravi errori si avessero potuto commettere in determinazioni fondate sulle pesate dei precipitati ottenuti in soluzioni anche concentratissime.

Questi primi risultati possono aiutarci a spiegare la formazione d'un gran numero di giacimenti d'ossidi nella natura, dove i carbonati alcalini hanno preso tanta parte. Infine si comprende che sali i quali, per la loro scambievole azione, sembrano doversi escludere, possono coesistere nelle acque minerali ciò che condurrebbe a modificare il gruppo degli elementi che l'analisi vi ha fatto trovare.

L. Joulin — *Nota sulla scomposizione dei carbonati metallici col calore,* p. 345-350.

L'autore ha sperimentato sui carbonati di manganese, d'argento e di piombo scaldandoli in un tubo munito di un manometro e di una pompa a mercurio che permette di raccogliere il gas. Egli è arrivato alla conclusione che i carbonati metallici si decompongono molto facilmente sotto l'azione del calore, e che, per conseguenza, nel loro disseccamento non bisogna mai oltrepassare la temperatura di 50 o 60°, completando la disseccazione in una campana contenente calce viva.

M. Prud 'Homme — *Sull'acido rosolico,* p. 359-360.

L'acido rosolico si prepara ordinariamente scaldando un miscuglio di una parte di acido ossalico, 1 $1/2$ parte di fenol e 2 parti d'acido solforico. H. Fresenius attribuisce la formazione dell'acido rosolico all'azione dell'ossido di carbonio allo stato nascente sull'acido solfofenico; però l'autore ha constatato che l'acido solforico non agisce altro che come disidratante, e che la formazione dell'acido rosolico è dovuta all'azione dell'ossido di carbonio sul fenol. Infatti sostituendo all'acido solforico gli acidi borico, arsenioso o arsenico si forma acido rosolico; ed inoltre scaldando l'acido fenico con l'acido ossalico sublimato, e conseguentemente esente di acqua di cristallizzazione, si osserva pure la formazione dell'acido rosolico.

Binz — *Sulle reazioni dell'ozono,* p. 363.

Per questa memoria, la quale non è suscettibile di un estratto, rimandiamo al lavoro originale.

Chemical Centralblatt t. IV, p. 72.

H. Vogel — *Sulla sensibilità delle combinazioni aloidi dell'argento alla luce,* p. 363-364.

L'autore è arrivato alle seguenti conclusioni:

La sensibilità fotografica dei cloruro, bromuro e ioduro d'argento non dipende solo dalla intensità della luce e dalla natura delle radiazioni; ma anche dallo agente rivelatore. Per agenti rivelatori acidi e per la luce bianca si ha questa scala di sensibilità:

Ioduro d'argento > bromuro d'argento > cloruro d'argento.

E per agenti alcalini:

Bromuro d'argento > cloruro d'argento > ioduro d'argento.

Questa gradazione resta la stessa se si impiega luce colorata (cioè a dire priva di violetto e d'indaco).

Con gli agenti rivelatori acidi e con l'impiego del collodio secco, la scala è:

Ioduro d'argento > bromuro d'argento > cloruro d'argento.

Da ciò segue che l'impiego dei rivelatori alcalini è inutile per lo sviluppo dell'immagine prodotta con joduro d'argento sopra collodio secco.

La combinazione più sensibile sopra collodio umido, con un rivelatore acido, è il miscuglio $5AgI + AgBr$. Per il collodio secco val meglio impiegare un miscuglio più ricco in bromuro.

Il modo di preparazione non sembra che influisca notevolmente sulla sensibilità delle combinazioni aloidi dell'argento.

Deutsche chemische Gesellschaft t. VI, p. 88, 1873, n. 3.

Ern. Schulze — *Sulla composizione del sudiciume della lana,* p. 366-367.

L'autore avea constatato che il sudiciume della lana contiene colesterina. Per separarla si scalda a 100° il sudiciume con potassa alcoolica, si svapora l'alcool si

Digitized by Google

tratta il residuo con acqua (nella quale si trovano poi saponi a base di potassa) e si agita con etere, che, per svaporamento, lascia depositare cristalli di colesterina.

Facendo bollire il sudiciume con alcool si ha una parte solubile formata di colesterina, (che vi esiste evidentemente allo stato libero, i suoi eteri essendo poco solubili nell'alcool) ed una parte insolubile. Saponificando quest'ultima con potassa alcoolica e svaporando il liquido, nel residuo l'autore osservò alcuni cristalli aventi l'apparenza di colesterina, la quale era evidentemente contenuta nel sudiciume allo stato di etere, e che potè separare scaldando la sostanza con acido benzoico, trattando con alcool bollente (in cui il benzoato di colesterina è insolubile) cristallizzando questo residuo dall'etere, ed osservando la sostanza, nella quale potè vedere i cristalli di benzoato di colesterina ed un altro corpo che per l'azione della potassa fornisce un nuovo alcool, del quale l'autore continua lo studio.

J. Stingl — *Sull'impiego della calce per raddolcire le acque*, p. 374.

L'autore raddolcisce le acque aggiungendovi tanta acqua di calce, che basti a precipitare i carbonati alcalino-terrosi che vi sono disciolti.

Dingler's polytechnisches Journal t. CCVI, p. 304.

P. Weisskopf — *Incisione su vetro*, p. 374-375.

Questo processo consiste nell'applicare sul vetro e precisamente nel punto in cui si vuole devetrificare, una parte di spato fluoro ed acido solforico, nel metterlo poi in una pentola di ferro il cui fondo è ricoperto di creta, e nel riscaldarlo sino a che la massa prenda la consistenza di gesso, onde possa facilmente stacearsi.

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCVI p. 468.

Graeger — *Sopra un carbone d'ossa attivissimo*, p. 375.

Si fa bollire il carbone d'ossa con 4 a 6 volte il suo peso d'acqua contenente 1 1/2 per 0/0 circa di carbonato sodico, poscia si decanta il liquido e si sostituisce con dell'acqua calda; infine si scalda con acido cloridrico del commercio sino a che il liquido non sia più intorbidato dall'ammoniaca, si lava con acqua e si secca a 100-120°

Da 100 p. di carbon d'ossa si ottengono 20 p. di nero purificato, e dotato d'un potere decolorante molto intenso.

Dingler's polytechnisches Journal t. CCVI, p. 472.

E. Brescius — *Chiarificazione della birra col tannino*, p. 375.

Per 1000 litri di birra si impiegano circa 140 gr. di tannino sciolto in lit. 0,750 d'acqua, e si mescolano bene. Dopo tre o quattro giorni si aggiunge un litro di colla di pesce o 2 litri di gelatina (ad un chilogrammo di colla per 100 litri). La chiarificazione completa si effettua generalmente in otto giorni.

Polytech. Notizblatt, t. XXVII, p. 342.

V. Griessmayer — *Sull'estratto di luppolo*, p. 375-376.

Si è cercato, ma senza successo, di sostituire al luppolo un estratto di luppolo. Sembra che l'autore sia arrivato a questo risultato, ma il suo processo è conservato secreto. *Polytech. Notizblatt*, t. XXVIII, p. 8.

Hasse — *Purificazione della glicerina dei contatori a gas*, p. 376.

Per purificare la glicerina dei contatori a gas (la quale va saturandosi poco a poco di ammoniaca, acidi, acqua, catrame, ecc.) l'autore consiglia di scaldarla dapprima a 50-60°, poi verso 130° sino a che non emani più vapori acidi o ammoniacali, di filtrarla in seguito su carbone animale umettato con acqua; la glicerina deve segnare dopo queste operazioni, 20 a 22° B.

Le spese di purificazione non oltrepassano tre franchi ogni 100 chilogrammi.

Chemisches Centralblatt, t. IV, p. 15.

V. Harcourt — *Separazione del solfuro di carbonio contenuto nel gas illuminante*, p. 376.

Scaldando al rosso un miscuglio di idrogeno e di solfuro di carbonio, quest'ultimo si trasforma in idrogeno solforato. Per liberare dunque il gas illuminante dal solfuro

Digitized by Google

di carbonio, basta scaldarlo al rosso, e l'idrogeno solforato che si forma, è eliminato insieme a quello normalmente contenuto nel gas, cogli stessi mezzi di purificazione generalmente impiegati. *Nature*, t. VI, n. 131.

G. Gloessner — *Sulle proprietà e il riconoscimento degli olii più usati*, p. 376-378.

L'autore passa dapprima in rivista i caratteri dei differenti olii grassi non seccativi e seccativi, e poscia riunisce in un quadro le reazioni che permettono di distinguerli.

Azione della potassa a freddo. Si agitano cinque volumi di olio con 1 di potassa a 1,34; il miscuglio è:

Bianco: Olii di mandorle, di rapa di buona qualità; d'oliva imbiancato.

Giallastro: Olii di papavero, d'oliva, di rapa e di sesamo.

Verdastro: Olii di lino, di canapa; olii ramiferi o colorati aritificialmente.

Rosa: Olio di rapa raffinato.

Bruno e compatto: Olio di canapa.

Giallo bruno e liquido: Olio di lino:

Rosso: Olio di balena.

Si sovrappongono in un tubo volumi eguali d'acido azotico fumante e d' olio. Si produce alla superficie di separazione una zona:

Verde chiara: Olio di mandorle.

Verde scura, con aureola superiore rosea: Olio di papavero.

Larga e d'un verde bleu chiaro: Olio d'oliva.

Rosso bruna: Olio di lino; dopo qualche tempo la colorazione si estende a tutto l'olio.

Verde e rosso alla parte superiore: Olio di rapa.

Azione dell'acido solforico concentrato (10 gocce d'olio e 2 di acido). Colorazione alla superficie di separazione.

Bel verde, con strie brune: Olio di rapa.

Giallo, passante al verde oliva per agitazione: Olii di papavero e di madia.

Strie rosse, passanti al nero: Olio di balena.

Volumi eguali d'acido e d'olio sciolto in 20 volumi di solfuro di carbonio. Bella colorazione violetta passante al bruno: Olio di balena.

Le stesse proporzioni, senza solfuro di carbonio. Colorazione verde oscuro: Olii di rapa, di lino e di canapa.

Colorazione rossa: Olio di balena.

Reazione dell'elaidina. La massa diviene solida, grumosa e bianca: Olii d'oliva, di mandorla, di rapa imbiancato; l'olio di rapa ordinario dà una massa giallastra.

Massa solida rossa: Olio di sesamo.

Massa cirosa bianca: Olio di ricino.

La massa d'elaidina è attraversata di strie oleose: miscugli d'olii seccativi. Se vi è un miscuglio d'olii essenziali, questi galleggiano.

Niente: Olio di lino, di papavero, di noci.

Ebollizione con lacqua e litargilio. Impiastro solido: Olio d'uliva.

Impiastro viscoso: Olio di rapa, di mandorle, di sesamo.

Impiastro viscoso ma che indurisce col tempo: Olii seccativi.

Solubilità nell'alcool	1 : 1	1 : 25	1 : 30	1 : 40	1 : 60
	O. d'oliva	*di papavero*	*di canapa*	*di lino*	*di mandorle*

Densità:	0,913	0,914	0,918	0,923	0,926
	O. di papavero	*di mandorle*	*d'uliva*	*di sesamo*	*di tornesole*
	di Brassica nap.	*di Brassica camp.*			

0,950 a 0,960	0,930
di ricino	*di lino*

Digitized by Google

Punti di fusione:	— 27°	— 18°	— 16 a — 20°	— 16°
	O. di canapa	di ricino	di lino	di tornesole

— 6°	— 4°	— 5°	+ 2°,5	— 20 a — 25°
di Brassica nap.	di Brassica camp.	di sesamo	d'uliva	di mandorle

Archiv. der Pharmacie, CXCIX, p. 201.
Chemisches Centralblatt, t. IV, p. 57.

D. Tommasi — *Azione del cloruro di cloracetile sull' anilina e la toluidina*, p. 400-401.

Facendo agire l'anilina o la toluidina poco a poco sul cloruro d' acetile clorurato raffreddato, si ottengono prodotti cristallizzati che sono la fenilclorocetamide $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\\C_2H_2ClO\end{matrix}\right\}Az$, e la cresilcloroacetamide $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\\C_2H_2ClO\end{matrix}\right\}Az$.

La fenilcloracetamide si fonde a 97°; è solubile nell' acqua, alcool, etere ed acido acetico; per l'azione dell'acido nitrico bollente si trasforma in un nuovo composto non ancora analizzato.

La cresilcloracetamide si fonde a 162°; è insolubile nell'acqua bollente e nell'acido cloridrico, pochissimo solubile negli acidi solforico ed acetico freddo, e molto a caldo. Sotto l'influenza dell'acido nitrico sembra che si trasformi in un derivato nitrato.

Ch. Lauth — *Tintura sopra lana in verde d'anilina*, p. 401-403.

L'autore ha indicato un processo di tintura, sopra lana, in verde d' anilina ; però questa materia colorante ha pochissima affinità per la lana, la quale deve essere perciò preparata precedentemente.

Egli propone all'uopo un bagno composto di una soluzione di iposolfito sodico, addizionata di un poco di acido o di un sale acido : lo zolfo in emulsione nell' acqua va a fissarsi sulla lana e la rende atta ad attirare il verde. Lo zolfo non ha questa proprietà di mordente del verde in tutti i suoi stati, e l'autore arriva alla conclusione che è lo zolfo insolubile il quale, in questo caso, entra in azione.

È convenevole di aggiungere al bagno una piccola quantità di allume o di un sale di zinco, senza di che la lana, in presenza dello zolfo dell'iposolfito, diviene molle e perde la sua elasticità.

H. Fudakowski — *Fatti relativi all' attività dell' ossigeno, provocata dalle ossidazioni lente*, p. 408.

Gli idrocarburi del petrolio, bollenti al disotto di 100°, hanno la proprietà, come l'essenza di terebentina, di assorbire l'ossigeno dall'aria, sotto l'azione dei raggi solari, acquistando le reazioni dell'ozono. Danno acqua ossigenata quando sono agitati con acqua, e comunicano ad essa reazione acida e le proprietà di ridurre il nitrato di argento (forse acido formico) se furono lasciati per molto tempo in presenza di una gran quantità di aria.

Gli stessi idrocarburi, sottoposti all'azione dell'ozono, non decompongono direttamente il joduro potassico, nè forniscono acqua ossigenata quando sono agitati con acqua; essa però diviene acida (acido formico) *Deutsche Chemische Gesellschaft* t. VI, p. 106.

Nativelle — *Estrazione della digitalina cristallizzata*, p. 416-418.

Trattando la digitale con acqua, per estrarne il principio attivo, il residuo, ancora fortemente amaro, contiene il principio cristallizzabile, unito ad un altro principio amaro incristallizzabile *(digitalina amorfa)* , ed un altro corpo cristallizzabile che l'autore chiama *digitina*. Il corpo estratto con acqua è amorfo, e detto dall'autore *digitaleina*.

Per estrarre questi principii si umetta la digitale con una soluzione acquosa di acetato di piombo, vi si aggiunge dopo dodici ore bicarbonato di soda in polvere, si

Digitized by Google

sposssa il miscuglio con alcool: indi alla soluzione alcoolica concentrata si aggiunge acqua, la quale separa una sostanza contenente la digitalina cristallizzata, la digitalina amorfa e la digitina, e nel liquido resta sciolta la digitaleina, la quale si ottiene precipitandola, con una soluzione di tannino, scomponendo il tannato con ossido di mercurio e cristallizzando il prodotto dall'alcool.

La digitalina cristallizzata, la digitalina amorfa, e la digitaleina, si estraggono dal precipitato che li contiene, per cristallizzazioni dall'alcool.

La *digitalina cristallizzata* si presenta in aghi leggieri, appena solubili nell'acqua, solubili nell'alcool a 90 e meno nell'assoluto. Il cloroformio è il suo miglior solvente. Gli acidi la disciolgono prendendo coloriti diversi.

La *digitalina amorfa* è insolubile nell'acqua, poco solubile nel cloroformio ed in tutte proporzioni nell'alcool.

La *digitaleina* è una polvere bianca solubile nell'acqua; essa, come la digitalina cristallizzata, non contiene azoto.

La *digitina* si presenta in aghi bianchi, insolubili nell'etere e nel cloroformio freddo, appena solubili nell'acqua. Essa non contiene azoto.

Pei dettagli di questo lavoro, rimandiamo alla memoria originale.

Repertoire de Pharmacie, t. XXVIII, p. 169 e 210.

J. Schroeder — *Azione dell'acido solforoso sulle piante*, p. 420.

Ecco le conclusioni a cui arriva l'autore:

L'aria mescolata d'acido solforoso cede questo gas alle foglie; quest'acido si fissa in gran parte sui principii minerali, trasformandosi sia immediatamente, sia con ritardo in acido solforico.

L'assorbimento dell'acido solforoso ha potuto esser constatato sopra rami immersi in un atmosfera che non conteneva più di $1/5000$ di acido solforoso. A superficie eguali, le conifere assorbono meno acido solforoso delle piante a foglie piatte, e sono meno influensate da questo agente.

Le due facce d'una foglia assorbono quantità eguali di acido solforoso; ma la disorganizzazione risulta sopratutto dall'assorbimento dalla faccia inferiore, poichè è per questa faccia che si effettua la traspirazione delle foglie, e l'acido solforoso nuoce all'evaporazione dell'acqua e per conseguenza alla circolazione della linfa. La luce aumenta questa influenza dell'acido solforoso.

Tutti questi fatti sembrano in parte in contradizione con l'osservazione che le conifere soffrono più delle piante a foglie larghe le emanazioni solforose degli opificii. Ciò è perchè le conifere subiscono tutto l'anno l'azione di queste emanazioni, mentre che gli altri alberi rinnovano le loro foglie da un anno all'altro.

Landwirtsch. Versuchs Stationen, t. XV, n. 5.

Azione del gas illuminante sulla vegetazione, p. 420-421.

Dalle esperienze, fatte nel giardino botanico di Berlino si deduce che 25 piedi cubici di gas illuminante, sparso giornalmente in 576 piedi cubici di terra, bastano per far perire rapidamente gli alberi di qualunque natura e tanto più presto quanto più è compatto lo strato superiore del suolo.

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCVI, p. 335.

C. Roberts — *Sul solfozono*, p. 421.

L'autore chiama *solfozono* il fiore di zolfo impregnato d'acido solforoso, e lo raccomanda come disinfettante e come mezzo di distruzione dei parassiti dei vegetali. Esso è quattro a cinque volte più attivo del fiore di zolfo solo, e può anche nuocere alle piante, se si impiega allo stato concentrato.

Polytechnisches Centralblatt, t. XXVI, p. 1564.

A. Stoeckhardt — *Sopra una specie di fagiuolo ricco in materia grassa ed originario della China*, p. 421.

Questi fagiuoli, come il lupino, contengono poco o niente d'amido ed una quantità

Digitized by Google

notevole di sostanze grasse. Contengono anche molto più sostanze oleose che i lupini, e servono a fare un olio particolare ed anche una specie di formaggio.

Chemischer Ackersmann, 1872, p. 122.

W. Detmer — *Sull'assorbimento dei corpi umici dalle piante*, p. 421-422.

L'acido umico e gli umati non sono assorbiti dalle radici delle piante, essendo essi corpi colloidi. L'acido crenico, al contrario, passa attraverso le membrane, ed è stato assorbito dalle radici giovani d'un pisello. Sono dunque i prodotti d'ossidazione dell'acido umico che passano nelle piante. *Versuch-Stationen*, t. XV, p. 284.

Chemic. soc., t. X, p. 1038.

E.-C.-C. Stanford — *Azione del carbone sulle materie organiche azotate*, p. 422.

L'autore prova che il carbone, mescolato alle sostanze organiche azotate come l'urina, gli escrementi, ecc. non ne provoca, come si credeva, l'ossidazione rapida e non accelera la formazione dei nitrati; ma invece ritiene l'azoto o lo fa passare allo stato di ammoniaca. *Journ. of. the chem. Soc.* t. XI, p. 14.

W. C. Roberts — *Trattamento per rendere la malleabilità all'oro*, p. 428.

Il processo consiste nel fare attraversare l'oro fuso da una corrente di cloro per 5 a 7 minuti. La perdita è molto piccola e l'oro acquista, in un solo trattamento tutta la sua malleabilità.

Secondo *Annual riport of the deputy Master of the Mint*, 1871.

C. F. Brandt — *Preparazione dei clorati col clorato di alluminio. Neri d'anilina*, p. 428-429.

Mescolando il solfato d'alluminio con clorato potassico si forma clorato d'alluminio ed allume; e questo clorato d'alluminio può servire a preparare i clorati di tutte le basi che spostano l'allumina, compresa l'anilina.

La preparazione del clorato d'anilina con questo metodo è importante, secondo l'autore, dal punto di vista economico, a causa dell'impiego di questo sale per il nero d'anilina.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, t. XLII, p. 331-346.

Tronquoy — *Applicazione dell'anilina alla fotografia*, p. 429-431.

Si impregna un foglio di carta di tessitura molto uniforme dai due lati, in una soluzione contenente 4 a 5 grammi d'acido solforico, 3 a 4 di bicromato potassico e 100 d'acqua, e poscia si lascia disseccare. La carta prende un colorito giallopaglia, e così preparata può essere portata nel châssis ed esposta all'azione della luce: in tutti i punti in cui la luce agisce, la carta diventa bianca, e si ha così, dopo l'azione completa della luce, una riproduzione del disegno originale in giallo paglia.

Si ritira la carta bicromata dal châssis, e si espone ai vapori d'anilina, sotto l'azione dei quali, il bicromato di potassa e l'acido cromico non ridotti, danno un colore che varia dal violetto bleu al verde smeraldo. Poscia si lava con acqua, la quale ne modifica leggermente il colore, e si ha così la riproduzione del disegno originale in un bleu più o meno oscuro.

L'autore osservò pure che la carta ha la proprietà di fissare l'anilina mentre che la gelatina la respinge, o, in altri termini che l'anilina bagna la carta e non la gelatina; egli mise a profitto questa proprietà per tirare prove all'oscurità dopo una impronta fotografica ottenuta sopra carta coperta di un leggero strato di gelatina.

Société des Ingénieurs civils, 7 febbraio 1873.

Applicazione delle ossa alla produzione di concime in Australia, p. 431-432.

In Australia ci sono grandi stabilimenti nei quali si preparano concime dagli avanzi d'animali e d'ossa provenienti sia dalle fonderie di sego, o dalle fabbriche di conserve o da macelli, ecc.

Le ossa sono dapprima divise in categoria secondo la quantità di grasso che se ne può tirare, poscia sono messe in tini e scaldati a vapore per estrarne il grasso

Digitized by Google

e la gelatina e facilitarne la disgregazione, e dopo molti giorni, sono portati ad un mulino.

I prodotti che queste fabbriche metteno in commercio sono:

1° Le ossa in polvere grossolana.

2° La farina d'ossa.

3° Il guano animale, che è fabbricato esclusivamente coi resti della fabbricazione del sego e delle fabbriche di conserve alimentari.

4° Le ossa concassate.

5° I superfosfati.

6° Il concime fosfato-potassico.

7° Un concime particolare per le patate.

8° Un concime speciale per lo zucchero e il caffè.

La fabbricazione di questi differenti concimi è tenuta segreta.

Journal of the Society of arts of London, 15 dicembre 1872.

A. Rommier — *Sopra i composti binitrati degli omologhi superiori della benzina*, p. 434-437.

L'autore aveva ritirato dagli olii del carbon fossile due xileni, dei quali uno è solubile e l'altro no, nell'acido solforico di concentrazione ordinaria.

Dal xilene solubile, e rigenerato per distillazione, l'autore avea ottenuto, per l'azione dell'acido nitrico, due composti binitrati, però ora ha riconosciuto l'identità da questi due derivati.

Riassumeremo così questo lavoro: Per l'azione dell'acido solforico ordinario sugli olii del carbon fossile si separano due xileni due cumeni e due cimeni.

I. Idrocarburi insolubili nell'acido solforico.

1° Xilene bollente a 139-140. Il suo composto binitrato si fonde verso 92°.

2° Il mesitilene che bolle a 165-167. La sua presenza è stata già constata da Fittig negli oli del carbon fossile, ed il suo composto binitrato è stato riconosciuto identico da Des Cloizeaux.

3° Cimene. Il cimene dovrebbe teoreticamente bollire a 196 circa (essendo di 28 o 29° la differenza tra i punti di ebollizione degli omologhi della benzina)

Il suo derivato binitrato si prepara abbandonando per alcuni giorni ed in un luogo fresco, la soluzione del cimene nell'acido azotico fumante, esposta all'aria in piatti. Esso è poco solubile nell'alcool bollente, quasi insolubile nel freddo; si fonde a 205 ma comincia a sublimarsi ad una temperatura inferiore.

La tetrametilbenzina binitrata di Jannasch e Fittig si fonde a 205°: ma la tetrametilbenzina è solida ed il cimene è liquido; l'eti-xilene di Ernst e Fittig ha il suo derivato trinitrato fusibile a 119°, ciò che indica che il derivato binitrato deve fondersi ad una temperatura meno elevata.

II. Idrocarburi solubili nell'acido solforico e rigenerati per distillazione.

1° Xilene (isoxilene) bollente a 139-140°. Il suo composto binitrato si fonde da 92 a 93°, ed è il binitroxilene di Fittig.

2° Cumene (pseudo cumene) bollente da 165 a 167°. Dà, secondo l'autore, due dinitrocumeni fusibili ad 86° i quali non differiscono in altro se non nella forma cristallina ed un poco nella solubilità.

3° Il cimene di questa serie contiene naftalina, e nella distillazione del suo acido solfo-coniugato, l'acido solfonaftalico si decompone in parte.

Ch. Lauth — *Sul nero d'anilina*, p. 437-441.

L'autore ha dato nel 1869 un processo di tintura in nero d'anilina, processo il quale dà risultati molto sodisfacenti dal punto di vista della bellezza e solidità del nero, ma che presenta molte difficoltà. Egli fa conoscere in questa memoria le condizioni esatte del processo ed i suoi inconvenienti, nell'interesse dei chimici che vorranno fare altre ricerche in questa via.

Il metodo indicato dall'autore è quello di fissare sulla fibra tessile un ossidante

Digitized by Google

insolubile servendosi di un sale d'anilina solubile: con questo metodo l'ossidante non potrà spandersi nel bagno e la formazione del nero avrà luogo soltanto sulla fibra tessile.

L'ossidante scelto dall'autore è il biossido di manganese che vien fissato imbevendo le fibre con un sale di manganese (cloruro. acetato o solfato), introducendole in un bagno di soda caustica, lavando con molta acqua, ed ossidando poscia il protossido depositatosi, con cloruro di calce.

I fili così preparati sono messi in una soluzione acida d' anilina, dove la tintura si fa istantaneamente; l'acido che si impiega è d' ordinario il solforico, ma può essere il cloridrico, l'arsenico, ecc.

L'intensità del nero è di molto aumentata, se le fibre così ottenute, e dopo lavatura, si fanno bollire per mezz'ora, con una soluzione acquosa di bicromato potassico, o di sali di rame di cromo o di mercurio, ecc. fatta con 1 grammo di sale per un litro di acqua.

Quest'operazione è seguita da un lavamento con acqua e da una bollitura con sapone.

J. W. Draper — *Sull'attività chimica dello spettro*, p. 451.

L'autore, continuando le sue ricerche con un attinometro a miscuglio di cloro e d'idrogeno, arriva alle conclusioni seguenti:

1° Il primo effetto della luce è una dilatazione del miscuglio; 2° Il volume di esso rimane in seguito stazionario; 3° Esso diminuisce per la formazione e l'assorbimento nell'acido cloridrico.

Uno strato di cloro è molto attivo per arrestare i raggi che agiscono sul miscuglio sensibile. Uno strato dello stesso spessore, ma formato dal miscuglio di cloro e d'idrogeno, è meno attivo. L'idrogeno non aumenta il potere assorbente del cloro. Questa conclusione dovrebbe esser confermata dall'esame comparativo della trasparenza attinica d'un miscuglio a volumi eguali di cloro e d'aria.

American Journal of Science (3) p. 91.

H. Limpricht — *Ricerche sugli acidi mucico e piromucico*, p. 458-463.

Acido mucico. L'acido dicloromuconico, $C_6H_4Cl_2O_4$ prodotto per l' azione del percloruro di fosforo sull'acido mucico, non fissa il bromo nemmeno a 100°; la potassa alcoolica lo trasforma, a 120-200° in acidi ossalico ed acetico, e l' amalgama di sodio prima in acido *idromuconico* $C_6H_8O_4$ e poscia in acido *adipico* $C_6H_{10}O_4$.

Partendo da quest'acido idromuconico, l'autore ha preparato la serie seguente di acidi, che sono stati descritti anteriormente:

Acido idromuconico	$C_6H_8O_4$
» bromoidromuconico	$C_6H_7BrO_4$
» dibromadipico	$C_6H_8Br_2O_4$
» tribromadipico	$C_6H_7Br_3O_4$
» tetrabromadipico	$C_6H_6Br_4O_4$
» adipico	$C_6H_{10}O_4$
» ossidromuconico	$C_6H_8O_5$
» diossiadipico	$C_6H_{10}O_6$
» triossiadipico	$C_6H_{10}O_7$

Inoltre aggiungendo due atomi di bromo ad una soluzione concentrata e leggermente calda d'acido idromuconico nell'acido acetico cristallizzabile, ha ottenuto un acido dibromoadipico $C_6H_8Br_2O_4$ fusibile verso 190°, e che si decompone a temperatura un po' più elevata. Quest'acido dibromoadipico è però diverso dal primo.

Per l'azione dell'ossido d' argento umido su quest' acido dibromoadipico si ottiene acido muconico $C_6H_6O_4$, solubile nell' acqua, alcool ed etere e fusibile al di sopra di 100°. L'acido muconico è monobasico; la soluzione del suo sale ammoniacale non

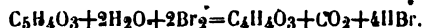
Digitized by Google

precipita il solfato di rame. Scaldato con acqua di barite dà acidi carbonico, acetico e succinico, e d'un altro acido incristallizzabile che sembra contenere $C_5H_8O_3$.

Acido piromucico. L'acido piromucico si ottiene puro, per distillazione dell'acido mucico. Però il miglior metodo è quello di ossidare il furfurol, che è aldeide piromucica, trattandolo col suo volume di una soluzione di potassa, agitando con etere per separare il furfurol non decomposto e l'alcool *furfurolico*, separando i cristalli di piromucinato potassico che si depongono, sciogliendoli in poca acqua e scomponendoli con acido cloridrico. Dopo ventiquattro ore l'acido piromucico si deposita, e si purifica per cristallizzazioni dell'acqua bollente.

L'acido piromucico, distillato con le basi forti, dà acido carbonico ed un corpo C_4H_4O che l'autore chiama *tetrafenol*, e che è stato descritto anteriormente.

Per l'azione del bromo sull'acido piromucico si sviluppa acido carbonico e si separa un olio formato da parecchie sostanze contenenti C_4; però la proporzione di queste sostanze varia molto, e l'autore non è arrivato a precisare le condizioni nelle quali si forma principalmente piuttosto l'una che l'altra. La soluzione risultante dall'azione del bromo sull' acido contiene, nel maggior numero dei casi, il composto $C_4H_4O_3$ che si forma secondo l'equazione.

$$C_5H_4O_3+2H_2O+2Br_2=C_4H_4O_3+CO_2+4HBr.$$

La separazione di questo corpo presenta molta difficoltà, essendo molto alterabile. Esso è di color bianco, acido, molto solubile nell'acqua alcool ed etere. Aggiungendo acqua di barite alla sua soluzione acquosa, essa resta incolora sino al punto della neutralizzazione: ma un piccolo eccesso di barite la colora in giallo e forma un precipitato giallastro solubile negli acidi e riprecipitabile coll'ammoniaca. L'aggiunzione di alcool alla soluzione saturata colla barite, ma ancora leggermente acida, produce un precipitato bianco della composizione $(C_4H_3O_3)_2Ba$.

Svaporando direttamente la soluzione risultante dall' azione del bromo sull' acido piromucico, si ottengono croste cristalline d'acido *fumarico* $C_4H_4O_4$.

L'acido *mucobromico* $C_4H_2Br_2O_4$, il quale non è altro che un prodotto di sostituzione bibromurato del derivato $C_4H_4O_3$, scaldato con 6 atomi di bromo e con dell' acqua in vasi chiusi a 120-130° dà acido carbonico, acido *tetrabromobutirico* $C_4H_4Br_4O_2$, acido *dibromofumarico* ed *idruro di etile penta* ed *esabromurato*. Se si inpiega una quantita minore di bromo, all'apertura dei tubi si osserva uno sviluppo di acido carbonico, e la soluzione acquosa, separata dall' olio insolubile bromurato, per l'evaporazione dà prima delle lamine poco solubili e poscia mammelloni, i quali ultimi si fondono da 108 a 120°, ed all'analisi danno cifre intermedie tra l'acido *dibromofumarico* $C_4H_2Br_2O_4$ e la sua *anidride* $C_4Br_2O_3$. Scaldati in una corrente di CO_2 danno un sublimato d'aghi bianchi fusibili tra 95 e 120°, che hanno la composizione dell'*anidride* $C_4Br_2O_3$.

Le lamine poco solubili indicate più alto, son solubili nell'acqua calda e si fondono a 115°. Questo corpo è acido, ed ha la composizione dell' acido *tetrabromobutirico* $C_4H_4Br_4O_2$.

Acido isopiromucico. Quest'acido isomero dell'acido piromucico, si produce insieme a quest'ultimo nella distillazione dell' acido mucico; si separa da esso avvalendosi delle proprietà che esso ha di essere più solubile dell'acido piromucico e di non decomporre che lentamente i carbonati.

Quando è sublimato a 100° in una corrente di acido carbonico, si presenta in lamelle bianche che si rammolliscono verso 70° e si fondono a 82°. È solubilissimo nell'acqua, alcool ed etere, ed è un acido monobasico.

Alcool furfurolico. Si forma, come abbiamo accennato, nell'azione della potassa alcoolica sul furfurol. Per ottenerlo si svapora l'etere col quale si ha agitato il liquido,

Digitized by Google

si aggiunge acqua al residuo e si distilla a fuoco nudo sino a che non passa più furfurol inattaccato, e si concentra il residuo a bagno maria.

L'alcool furfurolico $C_4H_6O_2$(?) non può esser distillato; in una delle operazioni l'autore ottenne un liquido incoloro passante a 170-180° di una composizione che lo fa avvicinare alla formola C_5H_6O. È solubile nell'alcool e l'etere e in 20 p. d'acqua.

Scaldato con potassa in polvere si scompone in acido formico, acetico e succinico.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXV p. 253.

H.-E.-Armstrong e F. D. Brown — *Sui prodotti nitrati degli acidi dibromofenolsolfonci*, p. 466-467.

L'acido fenolsolfonico è stato ottenuto scaldando a 100° per 15 ore un miscuglio di pesi eguali di fenol ed acido solforico ordinario; con questa azione prolungata del calore si è trasformato l'acido *meta* in acido *para*.

Il sale potassico di quest'acido è stato trattato, in soluzione, con bromo (Br_4) raffreddando, e si è così ottenuto il dibromofenolparasolfonato potassico; se però durante il trattamento con bromo il liquido si scalda si forma tribromofenol fusibile a 95°.

Il bibromofenolparasolfonato sodico o potassico è stato seccato e gettato, in piccoli pezzi, nell'acido nitrico (D=1,36) mantenuto a zero, e si sono così ottenuti i seguenti prodotti:

1° Prodotto principale *dibromonitrofenol* fusibile a 132° (a), e mescolato ad un corpo isomero fusibile a 117°,5 (c); — 2° *bromodinitrofenol* fusibile a 117° (b); — 3° *bromonitrofenolsolfonato potassico* (d).

a) *Dibromonitrofenol* $C_6H_2Br_2(AzO_2)OH$. Si fonde a 132°, e sembra identico al corpo ottenuto da Brunck per l'azione del bromo sull'ortonitrofenol fusibile a 141°.

b) *Dinitrobromofenol* $C_6H_2Br(AzO_2)_2OH$. Si fonde a 117°, ed è poco solubile nell'acqua bollente dalla quale si separa in fini aghi quasi incolori. Esso è identico a quello ottenuto da Laurent per l'azione del bromo sul dinitrofenol ordinario.

c) *Dibromonitrofenol* $C_6H_2Br_2(AzO_2)OH$. Si fonde a 117°,5 e si sarà forse formato per l'azione dell'acido nitrico sopra una piccola quantità di dibromofenolmetasolfonato potassico.

d) Il sale monopotassico dell'acido bromonitrofenolsolfonico è in aghi gialli molto solubili nell'acqua calda e un pò meno nella fredda. Il sale bipotassico è solubilissimo anche a freddo. *Journal of the Chemical Society*, t. X, p. 857, 1872.

H.-E.-Armstrong — *Azione del sodio sull'anilina*, p. 468.

Il sodio agisce sull'anilina quando essi sono scaldati verso 200° in tubi chiusi; in quest' azione si mette in libertà idrogeno e si forma una sostanza resinosa che sembra un miscuglio di $C_6H_5NaH.Az$ e di $C_6H_5Na_2Az$. Questo prodotto si scompone con l'acqua dando anilina e soda.

Per l'azione dell'acido carbonico e del potassio sull'anilina si forma carbonato potassico e difenilurea, ma solo in piccola quantità.

Chemical News, t. XXVII p. 81.

H.-E. Armstrong — *Azione del bromo e dell'acido nitrico sull' acido bromofenoldisolfonico*, p. 468-469.

Per l'azione del bromo sul fenoldisolfonato potassico si è avuto il bromofenoldisolfonato potassico. Gettando questo sale nell'acido nitrico (D=1,36) raffreddato si ottiene un bromonitrofenol identico a quello risultante dall' azione del bromo sul dinitrofenol. Con acido nitrico meno concentrato si ottiene una gran quantità di bromonitrofenolsolfonato potassico, che l'autore chiama provvisoriamente γ, e che sarà isomero coi sali α e β: esso è un derivato fenol-metasolfonico.

Journal of the Chemical Society, t. X, p. 865, 1872.

H.-E. Armstrong e F.-D. Brown — *Sulla formazione degli acidi nitrofenolsolfonici sostituiti*, p. 469-470.

Per l'azione del jodio sopra una soluzione alcoolica d' acido nitrofenolsolfonico si

Digitized by Google

forma un acido nitrofenolsolfonico. Il suo sale potassico è molto solubile nell'acqua calda, e poco nella fredda.

La reazione del jodio sull'acido nitrofenolsolfonico, è modificata nella sua rapidità e nei suoi prodotti, dall'impiego della soluzione acquosa.

Journal of the Chemical Society, t. X, p. 869, 1872.

Rosenstiehl — *Ricerche sul nitrotoluene*, p. 470-473.

L'autore descrive dettagliatamente le distillazioni frazionate alle quali sottomise il nitrotoluene preparato da Coupier, e per mezzo delle quali estrasse una porzione bollente a 221° che dava per riduzione 82,6 p. % di pseudotoluidina. Continuando le rettificazioni, poi sottomettendo il prodotto dell'azione dell' acido cromico, l' autore è arrivato ad ottenere un prodotto che non dà più di 8,75 % di toluidina e il resto di pseudotoluidina; questo nitrotoluene bolle a 219-220° (non corretto) I due nitrotolueni α e β non provengono da due tolueni isomeri, poichè Berthelot ha dimostrato che per l' azione dell' acido jodidrico sulle due tolbidine si ottiene sempre lo stesso toluene, capace di rigenerare le due toluidine. Del resto l'autore, studiando l'azione dell'acido nitrico sul toluene, è arrivato alla stessa conclusione, ed ha osservato inoltre che in questa azione si formano sempre due derivati nitrati, le proporzioni dei quali variano colle condizioni dell' esperienza.

La formazione simultanea dei due nitrotolueni non si fa, secondo l'autore, in tutte le proporzioni, ma nel rapporto di 2 : 1; ciò sembra provare che l' azione chimica è subita da tre molecole di toluene contemporaneamente, e talvolta 2 si trasformano in nitrotoluene-α ed una nel β, e variando le condizioni dell'esperienza avviene l'inverso.

α *Nitrotoluene* (para). Cristallizza in prismi incolori; si solidifica a 52° e bolle a 237-238°. È quasi insolubile nell'acqua, facilmente solubile nell'alcool e l'etere. Esso corrisponde alla toluidina cristallizzata.

α *Binitrotoluene*. Si ottiene per l'azione dell'acido nitrico sul precedente; si fonde a 70°.

β *Nitrotoluene*. Non si è potuto ottenere esente del suo isomero α; quando ne contiene 8,75 % bolle a 219-220°; se fosse puro dovrebbe bollire a 218°. Esso corrisponde alla pseudotoluidina.

β *Binitrotoluene*. L'acido nitrico di 1,49 di densità agisce sul α nitrotoluene dando due isomeri: dinitrotoluene α fusibile a 70°, e un derivato liquido che sarà senza dubbio il β dinitrotoluene, bollente a 286° alterandosi un poco.

Annales de Chimie et de Physique (4) t. XXVII, p. 433.

V. Hemilian e Melnikoff — *Sul modo in cui agisce l'acido solforoso nella fabbricazione dell'alcool di frumento*, p. 476.

Quando si mescola il grano col malto, si serve generalmente dell'acido solforoso il quale diminuisce, è vero, il potere saccarificante della diastasi, ma anche rende l'amido del grano più proprio a subire la conversione in glucoso, probabilmente per la dissoluzione del glutine. È perciò che la macerazione del grano nell' acido solforoso, deve prolungarsi per molto tempo. *Chemical News*, t. XXVI p. 283

J. Lorscheid — *Sulla colorazione rossa della cerusa*, p. 475.

L'autore è arrivato agli stessi risultati di A. Bannow e G. Kraemer, cioè che questa colorazione è dovuta ad un ossido di piombo, formatosi, per difetto di acido carbonico, per ossidazione del piombo durante la fabbricazione.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. VI, p. 21. 1873, n. 1.

W. Morgan — *Osservazioni sulla Nota di Unger relativa all'oltremare*, p. 476.

L'autore non ha trovato mai azoto nell'oltremare, e quindi conchiude essere erronea la formola $Al_2SiS_2Az_2O_3$ data da Unger per l'oltremare.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. VI, p. 24. 1873, n. 1.

E. Monier — *Sul rendimento degli zuccheri indigeni in zuccheri raffinati*, p. 476.

Per valutare la quantità di zucchero incristallizzabile che si formerà durante l' o-

Digitized by Google

perazione, basta dosare le ceneri fornite dai melazzi e moltiplicare questa quantità per un coefficiente variabile tra 4 e 5. *Comptes rendus* t. LXXVI, p. 606.

Ch. Lauth — *Azione del gas cloridrico sulle ammoniache composte*, p. 489-493.

Si sa che il violetto di Parigi si prepara industrialmente per l' azione di diversi ossidanti sulla metil-e dimetilanilina, e che questi alcaloidi sono ottenuti scaldando sotto pressione il cloridrato d'anilina con l'alcool metilico.

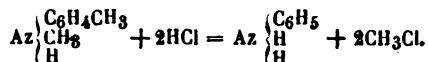
Hoffmann ha detto che la metilanilina così preparata contiene sempre metiltoluidina e conchiude che la formazione del violetto è simile a quella del rosso, il quale si ottiene per l'azione degli ossidanti sopra un miscuglio d'anilina e toluidina.

L'autore però osservò che la metilanilina dà per ossidazione tanto più violetto, quanto essa è più pura; e dippiù la metilanilina, ottenuta per l'azione del joduro di metile sull'anilina, dà anche del violetto.

Per dimostrare che le metilaniline impiegate per la fabbricazione del violetto non contengono nè toluidina nè metiltoluidina, l'autore ha fatto passare una corrente di HCl secco nella metilanilina mantenuta all'ebollizione: si sviluppa allora cloruro di metile, e si forma una massa che pel raffreddamento diventa dura e cristallina e la quale contiene cloridrato di metitanilina non alterato, ed un'altra sostanza che trattata con soda dà un olio, bollente a 182°, che ha tutte le proprietà dell'anilina. La reazione che si passa è la seguente:

$$C_6H_5.CH_3.HAz + 2HCl = C_6H_7Az.HCl + CH_3Cl.$$

L'anilina che in questo caso si ottiene, non contiene toluidina; ma questa esperienza non basta per escludere, nella metilanilina, la presenza della metiltoluidina, la quale avrebbe potuto trasformarsi in anilina secondo la equazione:

$$Az\begin{cases}C_6H_4CH_3\\CH_3\\H\end{cases} + 2HCl = Az\begin{cases}C_6H_5\\H\\H\end{cases} + 2CH_3Cl.$$

Però l'esperienza ha dimostrato che nell' azione dell'acido cloridrico sulla metiltoluidina non si forma anilina, ma esclusivamente toluidina.

Questi fatti provano dunque che la metilanilina impiegata per la fabbricazione del violetto di Parigi non contiene nè toluidina nè metiltoluidina.

P. Champion e H. Pellet — *Metodo d'analisi delle glicerine*, p. 493-496.

Si versano goccia a goccia 30 grammi di glicerina in 250 grammi d' un miscuglio, mantenuto a 25°, d'acido nitrico fumante ed acido solforico puro a 66°, fatto nelle proporzioni d'una parte del primo per due del secondo. Quando la nitroglicerina si è riunita alla parte superiore del liquido si versa il tutto in 1 e 1/2 o 2 litri di acqua: se la glicerina impiegata era impura, la nitroglicerina si presenta opaca e resta divisa in piccole goccioline.

Si satura il liquido con una soluzione diluita di soda caustica, si lava la glicerina con acqua e poscia si addiziona del suo volume di spirito di legna; indi si svapora quest'ultimo a bagno maria e si pesa la nitroglicerina residua.

Dalla quantità di nitroglicerina che si ottiene, si può calcolare la quantità di glicerina pura e anidra contenuta nella glicerina impiegata.

P. Champion e H. Pellet — *Dosamento della nitroglicerina nelle diverse specie di dinamiti*, p. 496-497.

Le dinamiti possono classificarsi in due categorie distinte:

1. Dinamiti a base inerte (silice, tripoli, ecc.).

2. Dinamiti a base attiva (dualina, lithofracteur, ecc.).

Gli autori dosano la nitroglicerina nella prima specie di dinamiti pesandone 25 gr. e spossandoli con spirito di legna, il quale, svaporato a bagno maria, lascia come residuo la nitroglicerina contenuta nella dinamite.

Digitized by Google

Per le dinamiti a base attiva, se ne tratta un peso determinato con acqua bollente per separare le sostanze in essa solubili (nitro), si spossa il residuo con spirito di legna puro, e si fa come precedentemente.

A. Atterberg — *Fatti per servire alla storia del glucinio,* p. 497-499.

Idrato di glucinio GlO_2H_2—Si precipita sotto forma di una massa gelatinosa bianca, per l'aggiunzione di ammoniaca ad una soluzione di cloruro di glucinio.

Solfato di glucinio. $GlSO_4+4H_2O$. — Perde due molecole d'acqua a 100°, la terza a 150° e la quarta a temperatura più elevata. Scaldato al rosso perde tutto il suo acido solforico.

Solfati di glucinio basici. a—$GlSO_4GlO_2H_2+2H_2O$. Si forma sciogliendo l'idrato di glucinio o il carbonato nel solfato neutro.

b. $GlSO_4 5GlO_2H_2+2H_2O$—È un precipitato amorfo.

Solfati doppii glucino-potassico—a. $\left.\begin{matrix}K_2\\Gl\end{matrix}\right\}(SO_4)_2+2H_2O$.

Polvere cristallina bianca poco solubile nell'acqua fredda e solubile nella calda.

b. $\left.\begin{matrix}K_2\\Gl\end{matrix}\right\}(SO_4)_2+2KHSO_4+4H_2O$. Si precipita per aggiunzione di acido solforico ad una soluzione mista dei due solfati.

Solfato di glucinio e sodio.—$3GlSO_4.2Na_2SO_4+12H_2O$.—Aghi aggruppati a stelle.

Solfato di glucinio e d'ammonio $GlSO_4.(AzH_4)_2SO_4+2H_2O$. Perde la sua acqua a 110°.

Seleniato di glucinio $GlSeO_4+4H_2O$.—Sale molto solubile che perde $2H_2O$ a 100°.

Solfito di glucinio. Lasciando svaporare una soluzione di glucina nell'acido solforoso, una parte di esso si sviluppa e si ottiene un sale basico che è probabilmente $GlSO_3.GlO_2H_2+2H_2O$.

Selenito di glucinio. La soluzione di glucina nell'acido selenioso, la quale non dà cristalli per lo svaporamento, dà per aggiunzione di ammoniaca un precipitato fioccoso $2(GlSeO_3).GlO_2H_2+5H_2O$ che perde $3H_2O$ a 100°.

L'*iposolfato* cristallizzato non esiste.

Cromato di glucinio. Precipitando con cromato neutro potassico una soluzione di solfato di glucinio, si ottiene un sale basico la cui composizione non è conosciuta, e che si scompone per un prolungato lavaggio con acqua trasformandosi in $GlCrO_4.13GlO+23H_2O$.

Molibdato di glucinio $GlMoO_4.GlO_2H_2+2H_2O$.—Si ottiene facendo bollire l'idrato di glucinio con acido molibdico.

Clorato. Si scompone per concentrazione della sua soluzione.

Iodato. È una massa gommosa.

Cloruro doppio di glucinio e mercurio $3HgCl_2+2GlCl_2+6H_2O$. Cristallizza in tavole igroscopiche.

A.-W. Cronander — *Sopra alcune combinazioni del percloruro di fosforo*, p. 499-450.

Scaldando insieme i percloruri di fosforo e d'antimonio essi si combinano molecola per molecola, dando una massa bianca voluminosa che scaldata in una corrente d'idrogeno solforato dà solfocloruro di fosforo, ed un prodotto contenente zolfo antimonio e cloro.

Il percloruro di fosforo si scioglie nel tricloruro di arsenico e dà una massa bianca ($PCl_5.AsCl_3$) poco stabile.

Facendo passare una corrente di cloro in un miscuglio di percloruro di fosforo e triclorure di arsenico, si ottiene una massa rosso-giallastra che dà acido arsenico, per l'azione dell'acqua, e che sarà probabilmente $AsCl_5+PCl_5$.

Il percloruro di fosforo scaldato in tubi chiusi con cloruro di tungsteno, si combina ad esso dando un composto al quale l'autore assegna la formola $WoCl_4+PCl_5$.

Il percloruro di fosforo si combina pure al cloruro di molibdeno dando $MoCl_4+2PCl_5$, che scaldato si trasforma in $MoCl_4+PCl_5$.

Digitized by Google

L'autore ha studiato inoltre combinazioni che il percloruro di fosforo fa coi cloruri d'uranio ($U_2Cl_5+PCl_5$) e di cromo ($Cr_2Cl_6+2PCl_5$), ed ha confermato la formola $Fe_2Cl_6+2PCl_5$ che si attribuiva alla combinazione tra i percloruri di fosforo e di ferro, ottenuta da Weber e da Baudrimont.

T. Wills — *Sulla solidificazione del protossido d'azoto*, p. 501.

Si ottiene il protossido di azoto solido facendo passare una rapida corrente d'aria attraverso il protossido d'azoto liquido, il quale, al contrario dell'acido carbonico, può essere mantenuto liquido per molto tempo in vasi aperti senza solidificarsi; esso bolle a — 92° e si solidifica a — 99°. Ha una densita a 0° di 0,9004 ed è insolubile nell'acqua. *Chemical News*, t. XXVII, p. 102.

B.-W. Gerland — *Nota sull'acido metavanadico*, p. 501-502.

Facendo bollire una soluzione di vanadato di rame nell'acido solforoso, sino ad espulsione di quest'ultimo, si depositano cristalli gialli che si decompongono in presenza di una soluzione di acido solforoso puro dando cristalli bruni solubili in un eccesso di reattivo e cristalli gialli insolubil in esso, e che hanno la composizione dell'acido metavanadico VO_3H. *Chemical News*, t. XXVII, p. 92.

Th. Carnelly — *Sui vanadati di tallio*, p, 502-503.

I vanadati alcalini si distinguono dai fosfati in ciò che i meta e i piro sono più stabili degli ortovanadati, mentre che pei fosfati avviene il contrario. I fosfati di tallio, studiati da Lamy, si avvicinano ai fosfati alcalini, i vanadati di tallio si avvicinano piuttosto ai sali di argento e piombo.

Ortovanadati di tallio VO_4Tl_3 ottenuto fondendo $3CO_3Tl_2$ con V_2O_5. Massa fusa rossa.

Pirovanadato di tallio $V_2O_7Tl_4$. Si ottiene precipitando a freddo una soluzione d'ortovanadato di sodio con solfato di tallio.

Ottovanadato di tallio $V_8O_{26}Tl_{12}$. Polvere gialla che si precipita per aggiunzione di solfato di tallio ad una soluzione di pirovanadato di sodio.

Ottovanadato di argento. $V_8O_{26}Ag_{12}$. È un precipitato giallo che si ottiene per mezzo del sale di sodio.

Decavanadato di tallio $V_{10}O_{31}Tl_{12}$. Precipitato giallo ottenuto per l'aggiunzione del solfato di tallio al pirovanadato di sodio contenente un eccesso di acido vanadico.

Metavanadato di tallio VO_3Tl. Si ottiene fondendo carbonato di tallio col suo equivalente di V_2O_5.

Tetradecavanadato di tallio $V_{14}O_{41}Tl_{12}$. Si precipita per l'aggiunzione di solfato di tallio al metavanadato d'ammonio.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXVI, p. 155, 1873.

C. Schorlemmer — *Sugli eptani del petrolio*, p. 509.

L'autore avea estratto dal petrolio di Pensilvania due idrocarburi C_7H_{16} bollenti l'uno a 98°, e l'altro a 90°. Questo ultimo possiede il punto di ebollizione dell'etilamile; l'acido $C_7H_{14}O_2$ che ne deriva ha i caratteri dell'acido iso-enantilico; l'acetone corrispondente ha lo stesso odore del metilamileacetone, però differisce da quest'ultimo in ciò che ossidato dà solo acido acetico e carbonico. Quest'acetone

può dunque derivare dal metiletilisopropilmetane $CH\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\\CH(CH_3)_2\end{cases}$ e dal dietildimetilmetane $C\begin{cases}(CH_3)_2\\(C_2H_5)_2\end{cases}$ ottenuto da Friedel e Ladenburg.

Per l'azione dell'acetato potassico sul miscuglio dei cloruri derivati dall'eptane normale si ha una certa quantità di eptilene bollente a 98-99° del quale solo circa la mettà si combina a freddo con HCl e l'altra mettà a 110°; però i cloruri che ne risultano (bollenti il primo verso 140° e il secondo a 149-150°) danno tutti e due l'eptilene bollente a 98°. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVI, p. 172, 1873.

Digitized by Google

C. Klein — *Ricerche cristallografiche sulla benzamide l'acido benzidrossamico*, p. 511.

Acido benzidrossamico. Tipo ortorombico: rapporto degli assi 0,325363 : 1 . 0,321707. Facce osservate: *m*, *g1*, *e1*, *a1*; clivagio secondo *g1*. Piano degli assi parallelo ad *h1*; bisettrice positiva normale a *g1*.. Doppia refrazione pronunziata. Dispersione = 0.

Acido dibenzidrossamico.—Tipo ortorombico. Rapporto degli assi 0,671972:1 :0,319461. Facce osservate: *p*, *g1*, *h1* *m*, *e1*, *e1/2* *a1*, *a1/2*. Clivagio secondo *m*. Piano degli assi ottici *h1*; bisettrice normale a *g1*. Dispersione $\rho < v$.

Tribenzidrossilamina.—Tipo clinorombico. Rapporto degli assi=1 :1,115835 : 0,334900. L=83° 21' 20". Angoli fondamentali=*d 1/2* : *d 1/2*=149° 24'; *m* : *m*=96° 36'; *d 1/2* : *m*=118° 14'. Facce osservate: *d1/2* *m*, *h1*, *g1*. La forma è allungata secondo *m*. Clivaglo secondo *h1*. Piano degli assi ottici *g1*. Bisettrici quasi normali ad *h1*.

Benzamide.—Questo composto, ritenuto sino ad ora come ortorombico, è clinorombico. Rapporto degli assi = 1 : 0,228404 : 1,016827. L = 89° 22'. Angoli fondamentali: *p* : *h1* = = 90° 38', *a1* : *h1* = 135° 10'; *m* : *m* = 154° 16'. Facce osservate : *m*, *h1*, *p*, *a1*, *a1/2*. Piano degli assi parallelo a *g1*.

Isuterina.—Tipo ortorombico. Rapporto degli assi 0,65363 : 1 : 1,12041. Angoli principali *m* : *m* = 113° 30', *e1* : *e1* = 83° 30'. Facce osservate : *m*, *e1*, *b1/2* emiedro. Piano degli assi ottici parallelo a *p*. Bisettrice normale a *g1*.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXVI, p. 179, 1873.

C.-R.-A. Wright — *Sulle isomerie degli idrocarburi terebici*, p. 514 515.

Gladstone ha trovato nell'essenza di moscada e nell'essenza d'arancio terpeni bollenti a 167° e a 174°. La distillazione frazionata dell'esssenza di moscada ha dato all'autore: un idrocarburo $C_{10}H_{16}$ (miristicene) bollente a 163-164°; un miscuglio di terpene $C_{10}H_{16}$ bollente a 175-179° contenente un po' di cimene; un composto ossigenato $C_{10}H_{16}O$ bollente a 212-218 (miristicol); un liquido bollente da 260 a 290° e contenente $nC_{10}H_{13}O_2$ ed una resina.

Il miristicene di Gladstone, bollente a 167°, è dunque un miscuglio di due terpeni.

L'essenza d'arancio dà un idrocarburo (esperidene) bollente a 178° ed una piccola quantità di un corpo che differisce da miristicol solo per l'odore.

L'autore descrive infine alcune trasformazioni del miristicol, dell'esperidene e del miristicene. *Chemical News*, t. XXVII, p. 82.

Deutsche chemische Gesellscaft, t. V, p. 147.

Th. Zincke — *Azione dello zinco sopra un miscuglio di idrocarburi aromatici e di combinazioni alogene aromatiche*, p. 516-517.

Per l'azione dello zinco sul cloruro di benzoile non si forma il corpo $C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H_4$, ma una resina bruna; se si opera in presenza della benzina, tra i prodotti secondarii della reazione si trova un po' di un corpo rosso cristallizzato, fusibile a 145-146°,

Deutsche chemische Gesellschaft, t. VI, p. 137, 1873, n. 3.

W.-H. Perkin — *Sull'antrapurpurina*, p. 519 520.

L'autore ha separato questo corpo dall'alizarina artificiale bruta: si scioglie il prodotto bruto in una soluzione di carbonato di soda, si agita con allumina di fresco precipitata, la quale trarporta seco l'alizarina allo stato di lacca, si precipita l'antrapurpurina dal liquido filtrato, per mezzo di acido cloridrico, e si purifica per mezzo di un trattamento coll'alcool bollente e per cristallizzazione dall'acido acetico glaciale.

La formola dell'antrapurpurina è $C_{14}H_8O_5$; è poco solubile in alcool ed etere. Scaldata con acido acetico dà un derivato triacetilico $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$, e per l'azione del cloruro di benzoile un derivato tribenzoilico.

Dalla formazione di questi derivati l'autore conclude che l'antrapurpurina rappresenta l'antrachinone in cui H_3 sono rimpiazzati da $(OH)_3$.

Chemical News, t. XXVII, p. 81.

Digitized by Google

Ad. Ott. — *Sulla resistenza che offrono al fuoco le differenti varietà di pietre impiegate nelle costruzioni*, p. 520-521.

Nei grandi incendii del Chicago e di Boston, si sono potuti osservare molti fatti relativi alla resistenza al fuoco, dei materiali di costruzione. Nessun calcare resiste totalmente all'azione del fuoco d'un incendio, e spesso il calcare di Illinois si trasformò completamente in calce viva. I grés impiegati a Chicago e Boston hanno resistito meglio delle altre pietre all' azione del fuoco. Il granito, il gneiss, abbenchè considerate come indestruttibili, pure danno luogo a grandi fessure. Le pietre artificiali hanno appena sofferto a Chicago, e finalmente i mattoni si riguardano come resistenti molto bene al fuoco, perchè sono ottenuti ad alta temperatura; però essi condensano facilmento l'acqua.

Engineering and Mining Journal, dicembre 1872, p. 355.

Sul zincagio degli oggetti di ferro, p. 521.

Si lasciano gli oggetti da 6 a 24 ore nell'acqua addizianata di 1 0/0 d'acido solforico indi si puliscono e si immergono nel latte di calce sino al momento del zincagio. Si prepara in seguito una soluzione di zinco nell'acido cloridrico aggiungendovi un trentesimo per cento di sale ammonico, si immergono gli oggetti in questa soluzione fredda: dopo 1 o 2 minuti si vedono svolgere delle bollicine gassose ciò che indica che il zincagio per via umida s'è operato.

Si lasciano allora gli oggetti a gocciolare, si fanno seccare sopra lamiera scaldata, e si immergono uno ad uno in un bagno di zinco fuso.

Dingler's polytecnisches Journal, t. CCVII p. 340.

P.-P. Dehérain — *Sull' intervento dell' azoto atmosferico nella vegetazione*, p. 538-54.

Si sa che le quantità d'azoto contenute in un concime messo in una terra arabile, è minore di quella contenuta nel raccolto. Come l'azoto atmosferico interviene nell'aumentare l'azoto? Quale è il meccanismo di sua fissazione?

Le esperienze che l'autore fece altra volta, aveano per iscopo di cercare le reazioni che potessero determinare questa fissazione, ed egli credea che avvenisse nel suolo al momento della combustione dei detriti vegetali che vi si bruciano lentamente. Per verificare ciò l'autore volea constare se vi fosse diminuzione dello azoto esistente, con una materia organica, in tubi chiusi e scaldati.

Noi, senza descrivere i dettagli delle esperienze, ci limitiamo solo a dire che si osserva una dimiuuzione nel volume dell'azoto, il quale, come l'autore fu condotto ad ammettere, è sparito allo stato di ammoniaca.

L'autore constatò in fine che questo assorbimento di azoto avviene anche alla temperatura ordinaria, e sotto l'influenza di sostanze tali che il suolo può contenere, e che la presenza dell'ossigeno nuoce alla produzione del fenomeno, il quale è molto più sensibile nell'azoto puro che nell'aria.

J. Joffre — *Ricerche sugli olii minerali di Buxiere-la-Grue e di Cordesse*, p. 547 550.

L'autore intraprese queste ricerche onde precisare le differenze che esistono tra gli olii minerali estratti dai scisti bituminosi e i petrolii d'America.

Si sa che i petrolii di America, essendo formati d'idrocarburi saturi, non sono attaccati nè dall'acido solforico nè dal nitrico: trattando invece con acido solforico o nitrico gli olii minerali in esame, si osserva un assorbimento della metà del liquido, nel caso del primo reattivo, e la formazione dei prodotti nitrati, nel caso del secondo.

Nella porzione non attaccata dall'acido solforico, cioè contenente gl'idrocarburi saturi, l'autore ha constatato ciascuno degli idrocarburi di questa serie, dall'idruro di octile C_8H_{18} sino all'idruro di miristile $C_{14}H_{30}$, ed anche gl' idrocarburi $C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$. L'insieme di tutti questi idrocarburi costituisce il 50 0/0 dell' olio minerale.

In quanto alla porzione che non resiste all' acido solforico ed al nitrico, essa è

Digitized by Google

formata da idrocarburi della serie etilenica, mescolati con una certa quantità d'idrocarburi ancor meno idrogenati.

J.-H. Gladstone e A. Tribe — *Azione di una coppia zinco-rame sulle sostanze organiche. Ioduro d'etile,* p. 552-553.

Introducendo zinco ricoperto di rame nel joduro di etile scaldato a bagno maria, si ottiene un corpo cristallizzato simile all'etiljoduro di zinco, e che pel calore si scompone in joduro di zinco e zinco etile. Però la quantità che si ottiene di quest'ultimo, è circa i due terzi della quantità teoretica, e ciò proviene dal fatto che l'etiljoduro di zinco non si decompone nettamente in zinco etile e joduro di zinco, ma si sviluppa anche un gas che sembra un miscuglio d'etilene e d'idruro d'etile.

Gli autori preferiscono dare alla combinazione cristallizzata la formola $(C_2H_5)_2ZnZnI_2$ invece dell'altra $(C_2H_5)IZn$. *Chemical New,* t. XXVII, p. 103.

F. Hamel — *Dosamento volumetrico delle potasse,* p. 557.

Si scioglie la sostanza in due volte il suo peso d'acqua.

Si prende il titolo alcalimetrico della soluzione, e se ne neutralizza un certo volume con acido acetico; si svapora a bagno maria, si tratta il residuo con alcool freddo, a 37 centesimi, e finalmente si aggiunge al liquido tanto di una soluzione alcoolica e titolata di perclorato sodico, sino a che non si ottiene più precipitato (gr.0,884 di perclorato secco, corrispondono a 1 grammo di carbonato potassico).

Chemical News, t. XXVI, p. 27.

H. Huebner — *Dosamento del jodio in presenza del cloro e del bromo,* p. 556-558.

Il jodio il cloro ed il bromo debbono essere allo stato di sali alcalini ed in soluzione neutra e diluita. Vi si aggiunge, goccia a goccia, una soluzione di nitrato talloso sino a che il precipitato è completamente bianco, indi tanta acqua da ridisciogliere quest'ultimo in modo da lasciare il precipitato giallo di joduro talloso, il quale è raccolto, lavato con poca acqua, seccato e pesato.

In questo processo si deve evitare l'impiego d'un grande eccesso di nitrato talloso e l'aggiunzione di una gran quantità d'acqua.

Zeitschrift für analitische Chemie, t. XI, p. 397.

R. Maly — *Sul dosamento dell'acido urico,* p. 659.

Salkowski ha mostrato che l'acido cloridrico non separa la totalità dell'acido urico dell'urina, e che si può precipitare la parte disciolta, con nitrato d'argento dopo aver saturato con ammoniaca (Vedi Gazz. chim. t. II, p. 221).

Il precipitato ottenuto col nitrato d'argento non è secondo l'autore urato d'argento, il quale è solubile nell'ammoniaca. Ma se ad una soluzione diluita ed ammoniacale di acido urico si aggiunge nitrato di argento ed un altro sale (nitrato potassico, cloruro sodico ecc.) si formano, nei diversi casi, precipitati della stessa apparenza, e che sono costituiti da urati doppi molti ricchi in argento.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXV, p. 315.

E. Luck — *Ricerca del solfuro di carbonio nella essenza di mostarda,* p. 559-560.

Si scalda a bagno maria circa 1cc di essenza di mostarda, in un tubicino munito di tubo a distillazione che va a pescare in alcune gocce d'acqua, nella quale si vedranno goccioline oleose di solfuro di carbonio riconoscibili colla potassa alcoolica; se però l'essenza di mostarda ne contiene poco (meno del 5 0/0) si lava il tubo adduttore con potassa alcoolica, si satura il liquido con acido acetico e si aggiunge solfato di rame che forma un precipitato giallo di xantato di rame nel caso della presenza del solfuro di carbonio, e bianco nel caso dell'assenza.

Zeitschrift für analytische Chemie, t. XI, p. 440.

J. Lowe—*Sull'acido tannico,* p. 563-564.

L'autore ha fatto un gran numero d'analisi del tannino purificato con diverse vie, ed ha trovato cifre concordanti, che conducono alla formola $C_{14}H_{10}O_9$.

Il tannino, scaldato a 100° con acido solforico concentrato, dà un prodotto bruno amorfo che non ha nessuna relazione coll'acido rufigallico.

Zeitschrift für analytische Chemie, t: XI, p. 365.

Digitized by Google

A. Herburger — *Sulle falsificazioni dell'albumina*, p. 568.

L'albumina è spesso falsificata con gomma, destrina, farina, ecc. Per riconoscerla si scioglie nell'acqua tiepida, si acidifica con acido acetico ed al liquido decantato si aggiunge alcool il quale produce un precipitato se ci è gomma; se ci sono sostanze amilacee si riconoscono col joduro potassico, e lo zucchero col liquore di Fehling.

Muster-Zeitung, t. XX, p. 19.

Inchiostro di stampa che può servire all'impressione dei tessuti, p. 561..

Si scalda 9 parti di terebentina di Venezia con 4 di oléina; si mescola il tutto con 10 parti di sapone molle di potassa scaldando leggermente; vi si aggiunge poscia un miscuglio un poco caldo di 6 parti di nero di fumo calcinato, 1 di bleu di Parigi, 0,5 d'acido ossalico ed 1 di acqua. *Moniteur de le Teinture*, 20 marzo 1873.

M. Fileti.

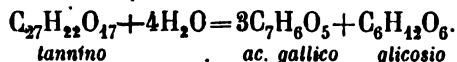
Digitized by Google

Ricerche sulla natura e sulla costituzione dell'acido tannico.

di UGO SCHIFF

Sono oramai cinquant'anni all'incirca che Berzelius dava le prime analisi dell'acido gallitannico. In questo frattempo molti chimici si sono occupati di questa sostanza impiegando anche dei metodi più completi, ma dobbiamo confessare che le analisi di Berzelius, calcolate col peso atomico attuale del carbonio, ci presentano tuttora una espressione valida per la composizione centesimale del tannino. È bene stabilita mediante analisi più volte ripetute anche la composizione dei derivati più avvicinati al tannino, come sarebbe l'acido gallico, il rufigallico e l'ellagico, ma è rimasto tuttora oggetto di controversia la mutua correlazione tra quei derivati e particolarmente quella tra l'acido gallico ed il tannico.

Sino dai primi tempi si dubitava che la trasformazione dell'acido tannico in gallico, fosse associata alla formazione di una sostanza gommosa, di un così detto idrato del carbonio. Sono vent'anni appunto, che Adolfo Strecker, or ora rapito alla scienza, trasformava questo dubbio in certezza, dimostrando che tale idrato di carbonio altro non sia che glicosio. L'equazione ben conosciuta:

$$\underset{\textit{tannino}}{C_{27}H_{22}O_{17}} + 4H_2O = \underset{\textit{ac. gallico}}{3C_7H_6O_5} + \underset{\textit{glicosio}}{C_6H_{12}O_6}.$$

colla quale Strecker esprime la correlazione tra gli acidi tannico e gallico, è il resultato di una ricerca eseguita colla ben nota abilità sperimentale di quel sommo scienziato, resultati che sufficientemente s' accordarono anche cogli altri fatti in allora conosciuti riguardo all'acido tannico. Gli studi di chimica vegetale fecero allora dapertutto sentire il bisogno di avere una opinione bene stabilita sulla costituzione di un corpo, che pare avere una funzione abbastanza importante nell'organismo vegetale; anche altre sostanze vegetali fino ad un certo punto affini alle sostanze tanniche, furono appunto in quel tempo riconosciute come glicosidi; ed i re-

Digitized by Google

sultati di Strecker furono oltre a ciò esposti in una forma talmente attraente, che quella espressione per la correlazione tra gli acidi tannico e gallico fu accettata senza difficoltà da quasi tutti i chimici e la maggior parte di essi ci si tenevano ancora, quando già sorsero dei dubbi ben fondati contro la piena validità dell'espressione proposta dallo Strecker.

A secondo l'equazione di Strecker l'acido tannico dovrebbe fornire il 82,5 p. c. di acido gallico ed il 29,1 p. c. di glicosio, disseccati a 100°. Strecker si trovò nel possesso di un tannino molto ricco in glicosio, del quale ottenne fino al 22 p. c. Altri chimici lavorando con tannini che fisicamente e chimicamente non parevano differenti di quello di Strecker, ottennero delle quantità assai minori e variabili di glicosio. A questo si aggiunga che generalmente si trovò più acido gallico di quella richiesto dalla equazione di Strecker ed anche in questo caso le quantità erano variabili per preparazioni differenti di tannino. Knop ne ottenne fino al 95 p. c. e Stenhouse dispose di un tannino, che poteva essere *completamente* trasformato in acido gallico. Visti questi resultati, l'equazione di Strecker poteva essere considerata soltanto come rappresentante la trasformazione di un tannino eccezionalmente ricco in glicosio, che di fatti non si trovava mai nelle mani di nessuno; agli altri tannini, come essi si trovano ordinariamente, tale equazione non era più applicabile, o essa lo era soltanto parzialmente ed in quest'ultimo caso, doveva essere presente ancora una grande quantità di altra sostanza, capace di trasformarsi in acido gallico secondo un'altra equazione. Non era più lecito ammettere che l'equazione di Strecker offrisse una espressione completa e generalmente valida per la correlazione tra gli acidi tannico e gallico. Una tale espressione più generale, nella quale forse quella di Strecker poteva essere contenuta come caso speciale, era ancora da trovarsi.

L'opinione di Robiquet, pubblicata contemporaneamente alle ricerche di Strecker, che la trasformazione cioè dell'acido tannico in gallico debba essere considerata come una semplice trasposizione molecolare, non poteva essere accolta dalla maggiore parte dei chimici. Essa era piuttosto il resultato di considerazioni speculative e non quella della ricerca sperimentale. Ed i fatti appunto sui quali insiste Robiquet, ch'egli cioè non sia mai riuscito di ottenere più del 50 p. c. di acido gallico dal tannino, mentre che l'altra metà si trasformava in materie mucilaginose, questi fatti, ch'egli prende per base delle sue considerazioni, disposero la maggior parte

Digitized by Google

dei chimici all'opinione che le notizie di Robiquet non rinchiudano nulla, che potesse servire da base a delle considerazioni sulla natura dell'acido tannico.

Appunto il contrario deve dirsi delle ricerche pubblicate nel 1858 da Rochleder in parte assieme a Kawalier. Un metodo sistematico di purificazione, basato essenzialmente sulla precipitazione frazionata di una soluzione di tannino, coll'acido cloridrico e coll'acetato piombico, permetteva di scindere il tannino in porzioni, la cui ricchezza in zucchero andava man mano decrescendo. Esso poteva essere depresso al 10 e finalmente al 4 p. c. senza che questa diminuzione avesse prodotta alterazione nelle proprietà fisiche o chimiche dello stesso acido tannico. Abbiamo qui da fare coi resultati di una ricerca, la cui importanza non può essere riputata minore di quella di Strecker ed in seguito di essa Rochleder era pienamente autorizzato alla proposizione: l'acido tannico non essere comparabile ai glicosidi, ma che si possa piuttosto ammettere che tannino ed acido gallico stiano fra loro all'incerca come destrina e glicosio, o poco a presso così. Rochleder non aveva continuato queste ricerche, e non ha pubblicato nulla che avesse fornito la prova sperimentale per la correlazione da lui ammessa.

Avuto riguardo alla mancanza della cristallizzazione nelle materie tanniche, Hlasiwetz è piuttosto inclinato di considerare queste sostanze come prodotti d'accoppiamento della destrina o della gomma (destrinidi e gommidi; v. annali di Liebig 143. p. 293). Nel caso che possa essere dimostrato più tardi che l'acido tannico non sia un glicoside, allora egli crede che la proposizione di Rochleder sia capace di una espressione più precisa. I chimici considerano ora la destrina, la gomma ecc. come anidridi poliglicosiche e riunendo questo all'opinione di Rochleder, Hlasiwetz dice: « Se il tannino « non è un glicoside, allora esso potrebbe facilmente essere un acido « digallico, che starebbe all'acido gallico all'incirca come l'alcool « dietilenico al glicol ordinario ». Vedremo nel seguito che Hlasiwetz s'è avvicinato alla verità più che tutti gli altri chimici.

Se la più gran parte dei chimici si contentava della equazione di Strecker anche dopo le pubblicazioni di Rochleder e se tale equazione si trova tuttora in quasi tutti i trattati di chimica, allora questo si spiega solamente ammettendosi che ai più non conveniva di rinunziare ad una espressione comoda, la quale almeno qualitativamente era l'espressione di un fatto facilmente da verificarsi e che non si voleva ritornare ad un concetto vago, che non

Digitized by Google

permetteva una espressione semplice in una equazione chimica. È vero che communicazioni ulteriori di J. Loewe (1868) sulla decomposizione del gallato d'argento e sull'azione dell'acido arsenico sull'acido gallico contenevano delle osservazioni, le quali dopo una revisione critica avrebbero potuto servire da base sperimentale alle possibilità accennate da Rochleder e Hlasiwetz. Ma Loewe riteneva che la trasformazione dell' acido tannico in gallico sia dovuta ad un processo di riduzione e questo era troppo poco corrispondente ai fatti conosciuti. Oltre a ciò anche le reazioni descritte da Loewe non erano capaci di una esposizione semplice in equazioni chimiche, così che le sue osservazioni ad onta della loro importanza non potevano acquistare influenza sulla discussione della costituzione dell'acido tannico.

In tale modo la storia dell'acido tannico ci presenta un esempio di osservazioni apparentemente contradittorie, come forse nessun altra sostanza da tanti chimici esaminata. È un fatto che il tannino greggio rinchiude del glicosio ma la solubilità di questo tannino nell' alcool e nella mescolanza di alcool e di etere, liquidi nei quali il glicosio si scioglie pochissimo, sembra dimostrare che il glicosio non vi può esistere in istato isolato, ma piuttosto allo stato di glicoside. Dell'altro lato però troviamo, che mediante certi metodi di purificazioni la quantità di glicosio può essere considerevolmente diminuita senza che le proprietà caratteristiche del tannino subiscano una alterazione. Queste proprietà dunque non possono appartenere ad un glicoside come tale, ma al corpo accoppiato nel glicoside al glicosio, o forse ad ambedue i corpi. E mentre che molti chimici senza difficoltà alcuna considerano il tannino come glicoside, altri, appoggiandosi in parte sugli stessi fatti, si credono pienamente autorizzati di mettere in forse la natura glicosidica del tannino o anche di negarla decisamente; e dopo tante e svariate ricerche sul tannino, rimane tuttora la questione già da lungo tempo posta, e non ancora soddisfacientemente sciolta: Quale è la natura e la costituzione dell'acido gallitannico? Colle osservazioni che vado communicando in questa memoria intendo dare una contribuzione alla soluzione definitiva di questa questione.

La questione, se l'acido tannico sia un glicoside, se cioè il glicosio sia essenziale per le reazioni considerate come caratteristiche per l' acido tannico, può essere decisa in due modi. Mediante il metodo di Rochleder, o con un altro metodo di purificazione si può tentare di diminuire ancora di più il glicosio od anche di elimi-

Digitized by Google

narlo affatto, o si può provare di preparare dell'acido tannico in un altro modo, il quale da primo principio esclude il glicosio. Il metodo che il primo si presenta e che sarebbe anche il più concludente, è il tentativo di trasformare l'acido gallico nuovamente in acido tannico. Nelle communicazioni di Loewe degli anni 1867 e 68 possediamo delle osservazioni che accennano alla possibilità di una tale trasformazione.

Ne ho già parlato più in alto e ho indicato perchè le conclusioni tirate da queste osservazioni non potevano contribuire alla soluzione della nostra questione. La communicazione di Loewe nel 1867 si riferisce alla decomposizione del gallato baritico col nitrato argentico. Il liquido depone dell'argento metallico e rinchiude poi dell'acido gallico libero, dell'acido ellagico e un poco di una sostanza che mostra le principali reazioni dell'acido tannico. Che questa sostanza sia di fatti dell'acido tannico, venne poi contrastato da Strecker in una notizia nel rapporto annuale per il 1868 p. 559; ma è evidente che Strecker considera come acido tannico soltanto il glicoside per il quale egli aveva proposta la sua formula.

Una seconda notizia di Loewe (1868) si riferisce all'azione dell'acido arsenico sull'acido gallico. In soluzione acquosa non troppo concentrata si forma secondo le sue osservazioni poco acido ellagico mentre che l'acido arsenico si riduce ad arsenioso. Quantità maggiore di acido ellagico si forma soltanto nel riscaldamento della mescolanza secca a 120°, accanto ad una sostanza simile alla catechina e ad un poco di sostanza amorfa colle reazioni dell'acido tannico. Non ho il menomo dubbio che quest'ultima sostanza era di fatti dell'acido tannico, ma almeno questo non è stato provato da Loewe in un modo decisivo. Del resto i modi di formazione non sono reazioni abbastanza semplici e specialmente la decomposizione del gallato d' argento pare essere una reazione piuttosto complessa. Le osservazioni di Loewe provano che dall'acido gallico si può arrivare ad una sostanza la quale si comporta come acido tannico, ed è forse identico con quest'ultimo, ma esse non ci insegnano nulla sulle reazioni alle quali è dovuta la formazione di questa sostanza. Nel seguito ci si presenterà l'occasione di tornare sopra le osservazioni di Loewe e mostreremo che una circostanza importante gli è rimasta inosservata.

Digitized by Google

ACIDO GALLICO ED OSSICLORURO DI FOSFORO.

Partendo da un mio concetto sulla correlazione tra acido tannico e gallico, sottoposi quest'ultimo all'azione dell'ossicloruro di fosforo. Acido gallico due volte cristallizzato dall'acqua, disseccato e poi polverizzato fu mescolato in un matraccino coll'ossicloruro fino alla consistenza di una poltiglia abbastanza fluida. Il matraccio fissato ad un apparato a ricadere fu scaldato in un bagno ad olio lentamente ed agitando spesse volte, fino a 115-120°, alla quale temperatura si mantenne durante alcune ore.

Il solo prodotto volatile della reazione è una quantità abbondante di gas cloroidrico, che si fece passare in un cilindro riempito di calce leggermente inumidita. La reazione si considera esaurita, quando si sviluppa soltanto piccola quantità di gas cloridrico. L'acido gallico si trova trasformato in una polvere gialla, dalla quale si decanta una parte dell'ossicloruro eccessivo, mentre che si ricava un' altra quantità colla distillazione a bagno d' olio. La polvere gialla quasi secca si sospende nell'etere assoluto e si separa facilmente dall'acido metafosforico attaccato alle pareti del matraccino. La polvere lavata più volte coll'etere assoluto viene poi liberata da quest'ultimo in una corrente di aria secca.

Nelle differenti serie di sperimenti la polvere gialla fu trattata in modo differente. Esponendosi la polvere in uno strato sottile all'aria umida durante 24 ore, essa imbianca e si scioglie poi senza difficoltà benchè lentamente nell'acqua fredda, nella quale s'introduce a poco per volta. La soluzione filtra con grande difficoltà anche a pressione diminuita. Preferiva di decantarla dopo 24 ore di un poco di acido gallico e di aggiungere poi del cloruro di sodio in polvere, che determina la precipitazione di una grande parte della sostanza sciolta.

In altri casi sciolsi la polvere gialla, senza lavarla coll'etere, mediante pezzi di ghiaccio e raffreddando anche il vaso esternamente. Il prodotto della reazione poco solubile nella soluzione di acido fosforico e cloridrico, si separa in forma di resina. Questo metodo però è meno da raccomandarsi del primo. Poco conveniente anche fu trovato un terzo metodo, ove dopo il trattamento col ghiaccio, si sciolse tutta la massa nell'acqua e si trasformava gli acidi fosforico e cloridrico in sali di soda mediante aggiunta di carbonato sodico. La massa resinosa separata mediante uno di questi metodi fu lavata con soluzione concentrata di cloruro sodico,

Digitized by Google

poi mescolata con all'incirca lo stesso volume di cloruro di sodio in polvere per renderla più densa e quindi si disseccava nel vuoto. In seguito all'aggiunta del sale la massa si polverizza ora con facilità. Si estrae coll'alcool assoluto, si evapora a piccolo volume e si aggiunge 15 a 20 volte il volume di etere, il quale determina la precipitazione quasi completa del cloruro di sodio e dell'acido gallico. Si decanta e si elimina l'etere colla distillazione a bagno maria, meglio in una corrente di acido carbonico. Rimane una massa amorfa rossastra, la quale ritiene con grande tenacità le ultime traccie di alcool. Si dissecca più volte nel vuoto sopra la rena riscaldata. Finalmente si ricava una sostanza vetrosa, rossastra, molto solubile nell'acqua e nell'alcool. Piccole quantità potevano essere ottenute quasi incolore precipitandosi la soluzione acquosa coll'acetato piombico, decomponendo il precipitato sospeso in poca acqua coll'idrogeno solforato, eliminando quest'ultimo mediante una corrente di gas carbonico ed evaporandosi finalmente nel vuoto. In questo modo si ottiene una massa fragile spugnosa ed in alcuni posti di uno splendore quasi d'argento.

Impiegandosi un eccesso di ossicloruro di fosforo, la trasformazione dell' acido gallico è completa. L'acido gallico che si separa durante l'operazione è ripristinato nel corso del lavoro stesso. Al principio ricavava in questo modo circa $^1/_{10}$ dell'acido impiegato; più tardi, evitando cautamente ogni riscaldamento, se ne ripristinava soltanto piccolissima quantità. Ciò nondimeno si ricava appena la metà della quantità teorica di prodotto di trasformazione. Una grande quantità passa nelle acque salate delle lavature e non se ne separa in modo semplice. Conviene di fare bollire quest'acque di lavaggio con un poco di acido cloridrico e di raccogliere la cristallizzazione abbondante di acido gallico che si depone col raffreddamento.

Il prodotto di trasformazione ottenuto dall'acido gallico nel modo indicato, è amorfo, inodoro, di sapore astringente, alquanto igroscopico, facilmente solubile nell'acqua e nell'alcool, quasi insolubile nell'etere. Coll'etere commerciale, contenente dell'alcool, e dell'acqua, forma uno sciroppo denso. La soluzione acquosa non troppo allungata viene precipitata dagli acidi minerali (1) e da differenti

(1) Le posature prodotte dagli acidi minerali nella soluzione del tannino, furono considerate da Berzelius come composti delle due sostanze. Strecker invece trovò che il precipitato solforico spremuto nel torchio ritiene soltanto piccola quantità di acido solforico ed il precipitato cloridrico, disseccato nel vuoto sulla calce perde

Digitized by Google

sali; precipita la salda d'amido e scolora l'amido jodurato; nelle soluzioni degli alcaloidi, dell'albumina e della colla produce dei precipitati caseosi. Il precipitato colla colla si scioglie nell'eccesso di questa. Col cloruro ferrico si colora in azzurro nerastro e coi sali metallici forma precipitati gelatinosi. Nella distillazione secca si forma un sublimato di pirogallol. Bollito cogli acidi solforico o cloridrico allungati, si ha trasformazione *completa* in acido gallico. Quest'ultimo non diversifica in nessun modo dall'acido gallico ordinario. Si trasforma coll'ossicloruro di fosforo nuovamente nel medesimo modo e *colla stessa preparazione* di acido gallico la trasformazione fu eseguita *tre volte*. Le acque di lavaggio di queste tre trasformazioni raccolte non contenevano nè glicosio nè una sostanza analoga. Coll'eccezione di questa reazione, la nostra sostanza si comporta in ogni riguardo come acido tannico. L'unica differenza che ho potuto notare è che la sostanza preparata coll'ossicloruro di fosforo rammollisce verso 110-115°, mentre che il tannino ordinario è ancora solido a questa temperatura.

Non ho nessuna difficoltà di considerare questa sostanza come *identica coll' acido tannico* e ritengo come provato *che il glicosio non è in nessun modo essenziale per le reazioni ritenute caratteristiche per l' acido tannico e che l' acido tannico perfettamente puro non è un glicoside.*

Nell' analisi elementare si aveva alcune volte combustione incompleta per via di una traccia di acido fosforico aderente. La sostanza fu perciò mescolata coll'ossido di rame in polvere. I valori raggiunti con sostanze di preparazione differente, si muovono nei limiti di:

Carbonio	51,7 — 52,3	p. c.
Idrogeno	3,8 — 4,1	p. c.

l'acido completamente ed egli perciò nega l'esistenza di veri composti. Strecker però non ha fornita la prova, che i precipitati freschi e trovantisi ancora in seno del liquido, non siano una specie di eteri composti, stabili soltanto nel liquido nel quale si formano. Per decidere tale questione, il Dott. Guareschi sulla mia richiesta eseguiva il seguente sperimento. Una soluzione di tannino al 20 p. c. fu mescolata col doppio volume di un acido solforico al 10 p. c. di anidride. Dopo che il precipitato s'era deposto, si dosava l'acido solforico in una parte del liquido limpido soprastante. Vi si trovò quasi esattamente il 6,66 p. c. di anidride e perciò il precipitato non può rinchiudere una quantità sensibile di acido. Bisogna dunque ammettere con Strecker che la formazione del precipitato è cagionata dalla minore solubilità del tannino negli acidi minerali.

Digitized by Google

Benchè la sostanza non contenga glicosio, questi valori singolarmente si avvicinano e quasi si confondono colle analisi eseguite da differenti chimici sull'acido tannico naturale contenente del glicosio.

Se si considera l'azione dell'ossicloruro di fosforo, consistente in una eliminazione di acqua e se, sulla base dei valori trovati coll'analisi, si cerca una formula, che renda conto della correlazione tra acido gallico e tannico in modo possibilmente semplice, allora si arriva alla seguente espressione:

$$2C_7H_6O_5 - H_2O = C_{14}H_{10}O_9$$

Quest'ultima formula richiede:

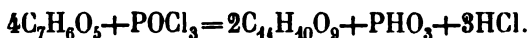
Carbonio	52,2
Idrogeno	3,1
Ossigeno	45,7
	100,0

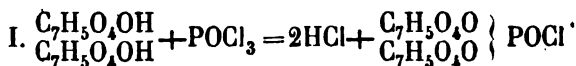
e l'acido tannico sarebbe per ciò una prima anidride di due melecole di acido gallico, cioè *acido digallico.*

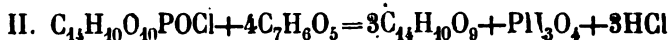
Non è del resto la prima volta che la formula $C_{14}H_{10}O_9$ viene proposta per l'acido tannico. Tra le tante formule proposte per quest'acido, Mulder (1848) dava appunto questa espressione. Si ritenne allora come parlante piuttosto contro questa formula, che con essa si debba ammettere tre sali ammonici e fino a cinque sali piombici. Queste proporzioni atomistiche che in allora apparivano troppo complicate, oggi si considerano come perfettamente d'accordo colle teorie odierne. Allo stesso tempo Rochleder dava delle formule degli acidi tannici del tè e del cafè, nelle quali si riconosce qualche rapporto colla formula dell'acido tannico di Mulder. Questo chimico però dava la formula citata soltanto come espressione più semplice per i resultati dell'analisi, senza collegarvi nessuna veduta teorica. Difatti dieci anni più tardi (1858) lo stesso Mulder ritenne la formula $C_{14}H_{12}O_9$ come più probabile e questo cambiamento fu proposto appunto per fare meglio risaltare la relazione tra l'acido gallitannico e l'acido tannico del cafè allora nuovamente esaminato da Mulder.

Digitized by Google

Il resultato finale dell'azione dell'ossicloruro di fosforo sull'acido gallico può essere espresso coll'equazione :

$$4C_7H_6O_5+POCl_3=2C_{14}H_{10}O_9+PHO_3+3HCl.$$

Questo resultato finale però viene raggiunto soltanto in seguito di alcune reazioni intermedie. Qualche interesse per la discussione del modo di formazione hanno forse alcuni sperimenti che si eseguirono al principio come prove preliminari, prima che io mi fermava al metodo di sopra descritto. Due molecole di acido gallico furono triturate a 60-70° con una molecola di ossicloruro e si aggiunse a poco a poco un'altra quantità di acido gallico. La mescolanza fatta nel rapporto 2:1 sviluppava del gas cloridrico, e dopo qualche tempo divenne quasi solida. Se questa massa si decompose lentamente colla umidità atmosferica, allora la maggior parte dell'acido gallico si ritrovò inalterato e si erano formate soltanto piccole quantità di acido tannico. Ma se alla massa solida si aggiunse altre due molecole di acido gallico triturando con esso a 100°, allora si osservò un nuovo sviluppo di gas cloridrico ed accanto ad acido gallico non attaccato si trovò una quantità maggiore di acido tannico. Questi sperimenti conducono alla supposizione, che in prima reazione un residuo dell'ossicloruro entrò nell'acido gallico:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}C_7H_5O_4OH\\C_7H_5O_4OH\end{matrix}+POCl_3=2HCl+\left.\begin{matrix}C_7H_5O_4O\\C_7H_5O_4O\end{matrix}\right\}POCl$$

e che il composto formato in questa prima fasi agisca poi come desidratante sopra una nuova quantità di acido gallico:

$$\text{II.}\quad C_{14}H_{10}O_{10}POCl+4C_7H_6O_5=3C_{14}H_{10}O_9+PH_3O_4+3HCl$$

La reazione è completa soltanto in presenza di un eccesso di ossicloruro, ma quest' eccesso agisce disidratando sull' acido fosforico:

$$\text{III.}\quad 2PH_3O_4+POCl_3=3PHO_3+3HCl.$$

formando dell'acido metafosforico, come l'ho provato altra volta collo sperimento diretto (Nuovo Cimento (2) VIII, p. 395).

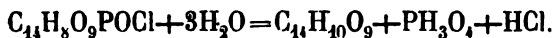
Digitized by Google

Avendo trovato più tardi che l'acido tannico può di fatti combinarsi con un residuo POCl dell'ossicloruro, tornava di nuovo sopra questi sperimenti. Aveva in mira specialmente di preparare allo stato puro il composto $C_{14}H_{10}O_{10}POCl$; che con grande probabilità si forma in prima reazione. Non riusciva però di separarlo dall'acido gallico, non potendo trovare un solvente che non agiva decomponendo.

Come appoggio della ipotesi può frattanto servire il fatto, che l'acido tannico forma un composto del tutto analogo. Il sopracitato composto giallo, che prende nascimento nell'azione dell'ossicloruro sull'acido gallico, e che si liberava dell'eccesso di ossicloruro mediante lavaggi coll'etere assoluto, è nient'altro che acido tannico $C_{14}H_{10}O_9$ nel quale due atomi di idrogeno sono sostituiti dal residuo POCl dell'ossicloruro:

$$C_{14}H_8(POCl)O_9$$

Lo stesso composto si forma direttamente se si scalda l'acido digallico secco coll'ossicloruro. L'acqua lo sdoppia in acido tannico, fosforico e cloridrico:

$$C_{14}H_8O_9POCl + 3H_2O = C_{14}H_{10}O_9 + PH_3O_4 + HCl.$$

Ma in certe condizioni nasce una prima anidride dell'acido digallico $C_{14}H_8O_8$ (isomerico coll'acido rufigallico), val a dire la decomposizione ha luogo appunto nel senso della reazione, che per ipotesi ammisi per la formazione dell'acido digallico.

Per l'analisi del composto fosforato, decomposi una quantità pesata coll'acqua bollente contenente della magnesia. La quantità di cloruro magnesico sciolta e perciò quella del cloro, si dosava in forma di pirofosfato magnesico. Il deposito separato per filtrazione dalla soluzione del cloruro magnesico rinchiude idrato, fosfato e tannato di magnesia. Si sciolse nell'acido cloridrico, si destrusse la sostanza organica mediante ebollizione coll'acido nitrico e si dosava finalmente l'acido fosforico anch'esso in forma di pirofosfato magnesico. In questo modo ottenni, dopo due lavature della sostanza coll'etere:

9,1 p. c. Cl e 7,7 p. c. P.

dopo quattro lavature:

8,2 p. c. Cl.

Digitized by Google

dopo sei lavature:

7,7 p. c. Cl e 7,6 p. C. P.

dopo dodici lavature:

7,2 p. c. Cl e 7,2 p. c. P.

Due preparazioni ottenute direttamente coll' acido digallico davano:

9,2 e 8,9 p. c. Cl.

La formula $C_{14}H_8O_9$ POCl richiede:

8,8 p. c. Cl e 7,7 p. c. P.

Il composto si scompone con una facilità tale che per il cloro non si può aspettare valori più concordanti. All'aria umida il colore giallo passa ben presto in bianco, ma in tubi chiusi alla lampada il composto si conserva inalterato. Si scalda nell'ammoniaca secca: la quantità di ammoniaca assorbita nelle singole prove non era costante. Dopo il trattamento coll'acqua si hanno soltanto dei sali ammoniacali. Anche coll'anilina non poteva ottenersi un prodotto bene caratterizzato. Coll'alcool si scompone formando in parte una anidride tannica.

Anche i due cloruri del fosforo scaldati coll'acido gallico formano dell'acido tannico. Col pentacloruro nascono molte materie coloranti ed a secondo la temperatura anche un poco di acido ellagico.

Il tricloruro agisce in modo più netto ed anche in questo caso nascono delle combinazioni rinchiudenti un residuo dello stesso tricloruro. La separazione mediante l'etere assoluto non riesce qui egualmente bene come nel caso dell'ossicloruro. Il composto è incoloro e pare essere cristallino ma si decompone parimente con grande facilità. Le analisi condussero a valori poco concordanti fra di loro. Fu trovato con preparati differenti:

Fosforo tra 7,6 e 9,5 p. c.
Cloro tra 12,2 e 16,0 p. c.

I composti erano affatto disseccati: è dunque certo che non si

Digitized by Google

trattava di una mescolanza con tricloruro di fosforo. Ma con grande probabilità si aveva una mescolanza di due composti:

$$C_{14}H_{8}(PCl)O_{9} \text{ con } 8 \text{ p. c. P e } 9{,}2 \text{ p. c. Cl.}$$
$$C_{14}H_{9}(PCl_{2})O_{9} \text{ con } 7{,}3 \text{ » P e } 16{,}8 \text{ » Cl.}$$

Il composto $C_{14}H_{8}O_{9}POCl$ ha un certo interesse anche in questo riguardo, ch'esso prova che l'acido tannico rinchiude C_{14} e non è, come lo credeva al principio, un prodotto di condensazione maggiore dell'acido gallico (1).

ACIDO GALLICO ED ACIDO ARSENICO (2)

Il fatto che due molecole di acido gallico si uniscono con eliminazione di acqua e formano dell'acido tannico libero di glicosio, doveva necessariamente condurre ad una ripetizione degli sperimenti di J. Loewe. Facendo bollire una soluzione non troppo concentrata di acido gallico ed arsenico Loewe osservò la formazione di una piccola quantità di acido ellagico, che si depose in forma di una polvere cristallina. Nel modo indicato ho fatto bollire delle soluzioni di varia concentrazione, senza ch'io avessi potuto notare la formazione di acido ellagico. Se il liquido concentrandosi formava posatura dopo il raffreddamento, allora questa consisteva in sali inorganici di calce (3).

(1) I composti qui descritti sono prodotti di sostituzione fino ad ora affatto sconosciuti. Forse essi si formano in molti altri casi e hanno, come prodotti intermedj, certamente un interesse per il meccanismo delle reazioni. La circostanza che i prodotti dell'azione dei cloruri del fosforo, si decompongono ordinariamente coll'acqua o coll'alcool, ha senza dubbio fatto passare tali composti inosservati, come al principio accadde a me anche col composto ora descritto. Era questo la causa di un errore che si spiegherà più tardi.—Nella letteratura trovai una notizia soltanto sopra un composto di natura analoga. Couper (1858) alla occasione dei suoi studj intorno all'azione del pentacloruro di fosforo sull'acido salicilico, descrive due composti:

Triclorofosfato salicilico $C_7H_4O_3PCl_3$ e
Clorossifosfato salicilico $C_7H_4O_3POCl$.

gli autori però che più tardi si occuparono dell'azione del PCl_5 sull'acido salicilico non rammentano nulla dei composti di Couper.

(2) V. una notizia preventiva nei Berichte di Berlino 1871 p. 967.

(3) In due preparati di acido gallico commerciale trovai grande quantità di gesso una volta verso il 5 p. c. Esso derivava senza dubbio d'acido tannico trasformato coll'acido solforico. Dopo la saturazione di questo ultimo col carbonato calcico, non si aveva la cura necessaria per eliminare tutto il solfato calcico rimasto in soluzione.

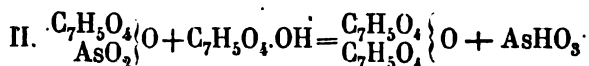
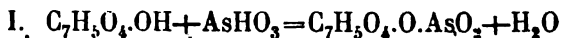
Digitized by Google

Questi sperimenti condussero però ad una osservazione importante ed affatto trascurata da Loewe. Soluzioni acquose di acido gallico, concentrate a segno tale, ch'esse deposero dei cristalli col raffreddamento, non cristallizzarono più dopo ebollizione coll'acido arsenico, anche se erano molto più concentrate che al principio. Una soluzione di 10 gr. di acido gallico in 100 gr. d'acqua, evaporata alla metà depone dei cristalli già a caldo e si rappiglia in massa solida al raffreddamento. La stessa soluzione non cristallizza più, se dopo l'aggiunta di alcuni grammi di acido arsenico, essa si evapora anche fino alla quarta parte. Nello esame attento di queste soluzioni si trovò *che l'acido gallico, era quasi completamente trasformato in acido tannico, e senza che l'acido arsenico era ridotto ad arsenioso.*

Ulteriori ricerche in questa direzione ben presto fecero riconoscere nell'acido arsenico uno dei mezzi più convenienti per la rapida trasformazione dell'acido gallico in tannico. Essa si compie anche con soluzioni non troppo allungate e già dopo pochi minuti la soluzione mostra le reazioni caratteristiche del tannino, così ch'essa si adatta molto bene ad uno sperimento di corso.

Un'altra osservazione di una certa importanza è quella, che la quantità di acido arsenico da aggiungersi, non sta in una relazione fissa coll'acido gallico da trasformarsi. Se le soluzioni non sono troppo allungate, allora una quantità relativamente grande di acido gallico può essere trasformata con poco acido arsenico. Abbiamo qui un'azione così detta catalitica. Non si può ammettere che l'acido arsenico agisca direttamente come disidratante in soluzione acquosa ed allungata. Possibile è che in prima reazione si forma una combinazione dei due acidi, la quale si scompone con una seconda molecola di acido gallico, per formarsi di bel nuovo con una terza, all'incirca nel senso delle equazioni seguenti:

$$\text{I.}\quad C_7H_5O_4.OH + AsHO_3 = C_7H_5O_4.O.AsO_2 + H_2O$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}C_7H_5O_4\\AsO_2\end{matrix}\right\}O + C_7H_5O_4.OH = \left.\begin{matrix}C_7H_5O_4\\C_7H_5O_4\end{matrix}\right\}O + AsHO_3$$

Questo modo di formazione sarebbe in un certo modo analogo a quello mediante l'ossicloruro di fosforo; però in questo caso non ho potuto ottenere il composto ammesso come intermedio e perciò non posso fornire la prova diretta per questo meccanismo della

Digitized by Google

trasformazione. In ogni caso abbiamo qui un metodo per preparare l'acido digallico facilmente ed in grande quantità ed anche in istato più puro, che non lo fornisce l'ossicloruro di fosforo. Con vantaggio servono soluzioni alcooliche piuttosto concentrate di acido gallico alle quali si aggiunge circa il 10 p. c. di acido arsenico, per essere certi della completa trasformazione. Si precipita l'acido arsenico nella soluzione calda ed alquanto allungata mediante l'idrogeno solforato, e si evapora la soluzione filtrata in una corrente di acido carbonico in una storta.

Durante l'evaporazione si depone ancora un poco di solfuro di arsenico e un poco di acido gallico. Per eliminare queste sostanze si scioglie il residuo dell'evaporazione in poco alcool e si aggiunge molto etere.

L'acido tannico preparato in questo modo si comporta in tutti i riguardi come quello ottenuto coll'ossicloruro, ma nelle analisi esso dava valori che stanno meglio con quelli calcolati:

Trovato: 52,1 p. c. C e 3,4 p. c. H.
Calcolato: 52,2 » C e 3,1 » H.

L'acido solforico concentrato a 60-80°, e l'acido poco allungato a 100-110°, non trasformano l'acido gallico in acido tannico. Se si scalda coll'acido solforico concentrato fino al principio della formazione di acido rufigallico e se a questo punto si raffredda rapidamente, allora la soluzione *non* contiene acido tannico.

Tentai di preparare il tannato etilico coll'azione dell'ossicloruro di fosforo o dell'acido arsenico sul gallato d'etile. Però ottenni soltanto dell'acido tannico e non potei separare un etere dalla mescolanza.

È vero che nell'azione dell'ossicloruro al principio si sviluppò soltanto del gas cloridrico, ma fra poco quest'ultimo agiva decomponendo sull'etere gallico con isviluppo di cloruro d'etile. L'ossicloruro non agisce quasi punto sopra una soluzione eterea allungata del gallato d'etile. Se la soluzione si concentrava, allora anche qui si formava del cloruro d'etile. In questi sperimenti si formava poi sempre un poco di acido rufigallico o di una sostanza ad esso molto rassomigliante.

ACIDO ACETOTANNICO. — COSTITUZIONE DELL'ACIDO DIGALLICO.

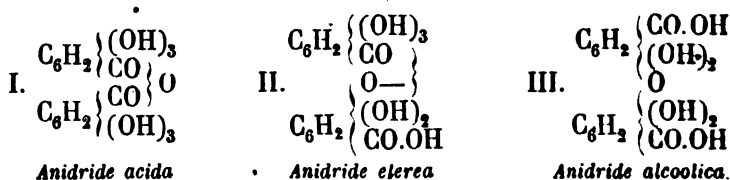
Per arrivare colla formula empirica $C_{14}H_{10}O_9$ a qualche concetto sulla costituzione dell'acido tannico e per esporre in un modo pos-

Digitized by Google

sibilmente semplice la correlazione tra questo acido e l'acido gallico, dobbiamo partire della costituzione di quest'ultimo. Appoggiandosi più che altro sulla trasformazione dell'acido salicilico in acido gallico, si ammette per quest'acido la formula $C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO.OH\end{cases}$.
Onde acquistare per questa formula sempre maggiore probabilità ho sottoposto ad una critica sperimentale i dati che parevano stare in contradizione con questa formula e intorno a questa parte riferiva nel Nuovo Cimento (2) Vol. VIII. pag. 377.

Se l'acido tannico si forma in seguito della concatenazione di due molecole di acido gallico con eliminazione di acqua, tale concatenazione può avere luogo secondo le tre formule seguenti:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO\end{cases} \\ C_6H_2\begin{cases}CO\\(OH)_3\end{cases}\end{matrix}\Big\}O \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO\end{cases} \\ O- \\ C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\CO.OH\end{cases}\end{matrix} \qquad \text{III.}\quad \begin{matrix} C_6H_2\begin{cases}CO.OH\\(OH)_2\end{cases} \\ O \\ C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\CO.OH\end{cases}\end{matrix}$$

Anidride acida — *Anidride eterea* — *Anidride alcoolica.*

L'acido tannico ha reazione acida pronunziata, decompone i carbonati, forma facilmente dei sali e si comporta in tutti i riguardi come un acido; possiamo dunque senz'altro escludere la formula I. Contro di essa parla pure ciò, che sappiamo sul modo di agire dell'ossicloruro fosforicó e dell'acido arsenico. Questi composti non trasformano gli acidi in anidridi, ma nella loro azione su ossidrili alcoolici agiscono eterificando a secondo le formule II. e III. Queste due formule possono trovare conferma nella determinazione del numero massimo di atomi d'idrogeno sostituibili da metallo e tra queste formule può essere deciso colla determinazione del numero di ossidrili ancora liberi dopo la concatenazione. Il primo doveva essere stabilito coll'analisi del sale di piombo saturo, il secondo colla preparazione di un derivato acetico saturo.

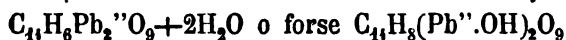
Quando Mulder nel 1848 propose per l'acido tannico la formula $C_{14}H_{10}O_9$, come espressione più esatta dell'analisi, allora secondo le vedute di quel tempo intorno alla capacità di saturazione, si rimproverava a questa formula, che con essa si dovesse ammettere l'esistenza di cinque sali piombici differenti. Facilmente si vede che colle vedute teoriche ammesse oggi dalla maggior parte dei chimici, la teoria richiede non soltanto questi cinque sali piombici, ma fa prevedere almeno il numero doppio.—Se ad una solu-

Digitized by Google

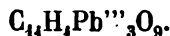
zione acquosa e piuttosto allungata di acido digallico, si aggiunge sempre agitando dell'acetato piombico, così però che l'acido tannico rimanga in eccesso, si ottiene un precipitato bianco gelatinoso, che si può rilavare senza decomposizione e che nel disseccamento assume un colore giallo pagliarino. Il sale disseccato nel vuoto, riscaldato gradatamente a 140°, perde ancora il 5 p. c. d'acqua. Il residuo si decompone a temperatura più alta senza gonfiarsi, sprigiona vapori densi e lascia dopo ripetuto trattamento coll'acido nitrico

60,6—60,7 p. c. d'ossido piombico.

Questi dati conducono alla formula:

$$C_{14}H_6Pb_2''O_9+2H_2O \text{ o forse } C_{14}H_8(Pb''.OH)_2O_9$$

la quale richiede 4,8 p. c. d'acqua ed allo stato disseccato 60,9 p. c. di ossido.

Un sale più ricco di piombo fu ottenuto nel modo seguente. Ad un grande eccesso di una soluzione bollente d'acetato piombico si aggiunge una soluzione calda e frescamente preparata di acido digallico, si fa bollire per poco tempo, si raccoglie poi la polvere gialliccia pesante sopra un filtro e si lava prima con acqua pura, indi con acqua leggierissimamente acidulata con acido acetico. Il sale prima asciugato sopra l'acido solforico e quindi a 110° è anidro. Brucia come esca e lascia 71,7 p. c. di ossido piombico, corrispondente alla formula

$$C_{14}H_4Pb''_3O_9.$$

la quale esige 71,5 p. c. di ossido. Un sale più ricco di piombo non poteva essere ottenuto nemmeno coll'acetato tripiombico e ne segue che per C_{14} non più di sei atomi d' idrogeno dell'acido digallico possono essere sostituiti da metallo.

L'acido acetotannico preparai prima con acido digallico ottenuto coll'ossicloruro. Soltanto molto più tardi esaminai dell'acido acetotannico proveniente dalle preparazioni coll'acido arsenico e col tannino naturale, ed ottenni allora resultati alquanto differenti da quelli citati in una prima communicazione preventiva e riferendosi appunto alla prima preparazione. Tale contradizione condusse ad una ripetizione lunga e minuziosa delle prime ricerche e ritornerò sopra questo soggetto, dopo avere esposta la forma, nella

Digitized by Google

quale servirono a decidere definitivamente la questione sulla quantità massima di acetile da introdursi nell'acido digallico.

L'acido digallico *puro* si scioglie con facilità nell' anidride acetica calda. La soluzione si fa bollire per un' ora allo apparato a ricadere e dopo raffreddamento la si versa in un eccesso d'acqua fredda. Separasi una massa bianca resinosa, la quale lavata più volte, con acqua, si rappiglia fra poco in cristalli. Il nuovo composto si scioglie appena nell'acqua ma facilmente nell'alcool bollente, e questa soluzione lo depone col raffreddamento in forma di aggregati sferici di piccoli cristalli bianchi. La soluzione alcoolica aggiunta di acetato di piombo dà un precipitato di un sale piombico e questo prova che il composto acetico ha ancora delle proprietà basiche. Esso poi non dà più nessuna reazione ferrica, e questo c'indica che l'idrogeno sostituibile non appartiene a qualche ossidrile fenico libero, e ne segue che gli ossidrili fenici hanno subita la sostituzione acetica. Dopo lunga ebollizione coll'acqua o coll'alcool si forma un poco di acido o di etere acetico ed allora si può avere una reazione ferrica. La soluzione alcoolica bollita coll'acido solforico dà facilmente dell'etere acetico. L'acido acetotannico fonde a 137°.

L'analisi elementare e la determinazione diretta dell'acetile colla magnesia condussero ai seguenti resultati:

	I.	II.	III.	IV.
Carbonio	54,3	53,9	53,6	54,2
Idrogeno	4,0	4,1	4,2	4,4
Acetile	41,7	41,5	41,2	41,5

I. Dall'acido digallico preparato coll'acido arsenico.

II. Preparazione coll'ossicloruro, prima trasformata in sale piombico.

III e IV. Preparazione col tannino naturale. (V. più tardi).

Dalle analisi qui communicate e da molte altre determinazioni d'acetile che davano dal 39 al 42 p. c. d'acetile, emerge in primo luogo, che l'acido digallico permette l'introduzione di *cinque* acetili.

La formula dello:

$$\textit{acido pentacetotannico}\ C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$$

Digitized by Google

richiede di fatti i valori seguenti:

	Calcolato		Trovato in media
24 C.	288	54,1	54,0
20 H.	20	3,8	4,17
14 O	224	42,1	—
	532	100,0	

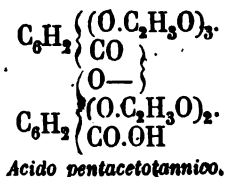
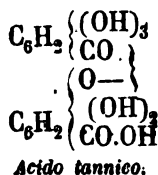
Essa esige poi 40,6 p. c. di acetile, mentre che molte determinazioni davano tra 39,2 e 41,6 p. c. d'acetile (1). Sopra altre determinazioni con preparazioni all'ossicloruro di fosforo, che davano al di sotto del 38 p. c. di acetile, tornerò più tardi.

Se l'acido acetotannico rinchiude al massimo *cinque* acetili, allora arriviamo alla conclusione che la concatenazione delle due molecole di acido gallico deve avere prodotta un'anidride eterea, corrispondente alle formule:

$$C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO\end{cases}\Big\} \quad (O-) \quad C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\CO.OH\end{cases}$$

Acido tannico.

$$C_6H_2\begin{cases}(O.C_2H_3O)_3\\CO\end{cases}\Big\} \quad (O-) \quad C_6H_2\begin{cases}(O.C_2H_3O)_2\\CO.OH\end{cases}$$

Acido pentacetotannico.

Ho già detto più in alto che la soluzione alcoolica dell'acido precipita ancora con sali metallici. Per potere fornire sempre maggiore prova della monobasicità dell'acido, ho tentato di prepararne l'etere etilico. Però nel trattamento della soluzione alcoolica calda col gas cloridrico, si sviluppa dell'etere acetico e la decomposizione del sale argentico col joduro d'etile è impedita dalla facile riduzione metallica del sale d'argento.

L'acido digallico essendo monobasico, cercai di determinare la sua capacità di saturazione direttamente colla potassa normale al quarto. Però in presenza dell'acido tannico il cambiamento di colore della laccamuffa non si riconosce, ed era obbligato di saggiare

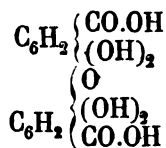
(1) La maggior parte delle analisi danno un piccolo eccesso di acetile. Mi sono convinto ch'esso non dipende dalla piccola quantità d'idrato magnesicc sciolto. La causa sta piuttosto nella circostanza che già nella ebollizione prolungata coll'acido acetico concentrato un poco di acido tannico si sdoppia in acido gallico, il cui derivato triacetico esige verso 44 p. c. d'acetile.

Digitized by Google

di tempo in tempo colla carta reattiva. I resultati non erano molto concordanti; fino a colorazione distintamente azzurra si consumava $1^1/_4$ a $1^1/_3$ equivalente di potassa normale. Questo fatto certamente non può essere considerato come prova diretta della monobasicità ma dimostra almeno che l'acido digallico non è un acido bibasico.

DATI ANTERIORI SULL'ACIDO ACETOTANNICO.

Nella prima communicazione preventiva sulla trasformazione dell'acido gallico in tannico mediante l'ossicloruro, non considerava l'acido digallico, come lo esposi nelle pagine precedenti, come un'anidride eterea, ma come un'anidride alcoolica, la cui composizione, dietro l'analisi di un derivato acetico saturo, esprimeva colla formula:

$$\begin{array}{l} C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CO.OH\\(OH)_2\end{array}\right. \\ \quad\quad\ \left\{O\right. \\ C_6H_2\left\{\begin{array}{l}(OH)_2\\CO.OH\end{array}\right. \end{array}$$

Devo in primo luogo esporre come sono arrivato a questa formula e quali sono le ragioni che più tardi mi mossero ad ammettere piuttosto la concatenazione eterea. Come dissi già più in alto le prime ricerche sull'acido acetotannico furono eseguite con preparazioni all'ossicloruro di fosforo. A questo scopo il prodotto dell'azione dell'ossicloruro sull'acido gallico, fu liberato a bagno d'olio dalla maggior parte dell'ossicloruro, si lavò ancora coll'etere assoluto, *si decompose l'ossicloruro che si riteneva ancora aderente con poca acqua ghiaccia* e si impiegava la sostanza disseccata direttamente alla trasformazione in acido acetotannico mediante l'anidride acetica. Il derivato acetico ottenuto era saturo, cioè non conteneva più ossidrili feniti liberi e la quantità trovata di acetile oscillava tra 32 e 37 p. c. mentre che l'acido *tetracetotannico* $C_{14}H_6(C_2H_3O)_4O_9$ richiede 35,1 p. c. d'acetile. Questi dati dovevano condurre alla ammissione dell'anidride alcoolica, la quale appunto permetterebbe l'introduzione di quattro acetili.

Quando più tardi preparava dell'acido digallico coll'acido arsenico e col tannino naturale, allora per maggiore conferma trasformava anche questo nel derivato acetico cristallino e ben caratterizzato. Alla mia sorpresa l'analisi mi dava ora il 39 al 42 p. c. d'acetile, per lo più tra il 40 ed il 41,5 p. c. come già fu citato

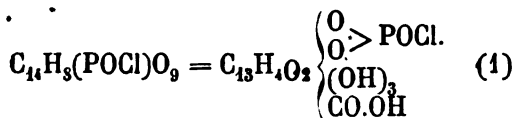
Digitized by Google

più in alto. Questa quantità corrisponde a cinque acetili, e subito doveva pensare ad una isomeria tra gli acidi digallici preparati in modo differente.

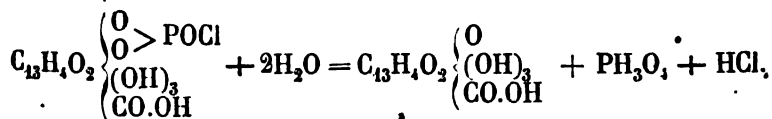
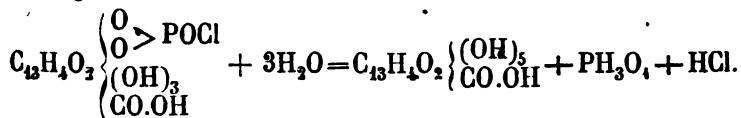
Per accertare meglio la supposta isomeria l'acido acetotannico all'ossicloruro era da sottoporsi ad un esame comparativo più esatto. Per trovarmi in condizioni possibilmente identiche e per essere certo della eliminazione di ogni sostanza estranea, lavava coll'etere assoluto fino a che quest' ultimo più non estraeva ossicloruro di fosforo. In queste circostanze il trattamento coll'acqua (per la decomposizione dell' ultimo resto di ossicloruro) pareva inutile, e la polvere gialla disseccata fu perciò scaldata direttamente coll'anidride acetica.

Ma pur sempre si sviluppava dell' acido cloridrico, l' acido digallico supposto puro si scioglieva più difficilmente di quello preparato in altro modo e nel prodotto si trovò in tutti i casi ancora *meno* acetile di prima, cioè verso il 30 p. c.

Nelle acque madri della purificazione del composto acetico trovava quantità considerevoli di acido fosforico, e trovava oltre a ciò che il prodotto supposto puro e con grande cura separato dall'acido metafosforico, si scioglieva nell'acqua con forte sviluppo di calore. Anche in questo caso la soluzione rinchiudeva dell' acido fosforico e questi fatti mi disposero a cercare un composto più stabile tra acido tannico e metafosforico nel prodotto dell'azione dell'ossicloruro sull'acido gallico. Il resultato di questa ricerca era che il prodotto della reazione difatti non è acido digallico puro, ma il composto singolare citato già precedentemente:

$$C_{14}H_8(POCl)O_9 = C_{13}H_4O_2\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>POCl.\ \begin{cases}(OH)_3\\CO.OH\end{cases} \quad (1)$$

Trovava poi che questo composto si decompone coll'acqua a seconda la quantità e la temperatura nei modi indicati dalle equazioni seguenti:

$$C_{13}H_4O_2\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>POCl\ \begin{cases}(OH)_3\\CO.OH\end{cases} + 3H_2O = C_{13}H_4O_2\begin{cases}(OH)_5\\CO.OH\end{cases} + PH_3O_4 + HCl.$$

$$C_{13}H_4O_2\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>POCl\ \begin{cases}(OH)_3\\CO.OH\end{cases} + 2H_2O = C_{13}H_4O_2\begin{cases}O\\(OH)_3\\CO.OH\end{cases} + PH_3O_4 + HCl.$$

(1) V. communicazione preliminare nel Bulletin Soc. chim. Paris (1872) t. XVIII. p. 23.

Digitized by Google

Nell'ultimo caso nasce un'anidride tannica, la quale in presenza della soluzione calda di acido fosforico e cloridrico si trasforma parzialmente in acido tannico, di modo che la soluzione contiene una mescolanza di due sostanze organiche. Nella decomposizione con poca acqua fredda nasce di preferenza l'anidride, la cui soluzione acquosa mostra però tutte le reazioni dell'acido tannico. Se le due sostanze si trasformano in derivati acetici, allora si ottiene una mescolanza di due derivati con 40,6 e 30 p. c. di acetile e questi due derivati non danno più reazione col cloruro ferrico. Tali mescolanze, le quali rinchiudevano approssimativamente la quantità d'acetile del supposto acido tetracetotannico mi condussero nelle prime ricerche alla formula dell'anidride alcoolica dell'acido gallico. I prodotti summentovati con 30 p. c. di acetile all'incirca, erano perciò il derivato triacetico della anidride tannica ed essi di fatti s'erano formati in condizioni nelle quali non si poteva formare un altro derivato.

Communico qui più estesamente una delle differenti serie di sperimenti, colla quale più facilmente si riuscirà a formarsi una idea giusta del concetto ora sviluppato. Due porzioni dello stesso preparato di $C_{14}H_{8}(POCl)O_{9}$ furono scaldate durante alcune ore coll'anidride acetica, poi si eliminava l'eccesso di quest'ultima colla distillazioni, si precipitava il prodotto della reazione coll'acqua e quindi determinandosi l'acetile si trovò:

I.		II.
24,3 p. c.	e	25,3 p. c.

L'azione dell'anidride acetica non era completa ed i prodotti davano ancora una reazione ferrica. Sembra che la presenza dell'acido fosforico impedisca l'esaurimento della reazione. I due prodotti furono perciò sciolti nell'alcool bollente e nei composti deponendosi col raffreddamento si trovò:

I.		II.
28,5 p. c.	e	29,1 p. c. d'acetile

Il composto triacetico dell'anidride tannica $C_{14}H_{5}(C_{2}H_{3}O)_{3}O_{9}$ esige 30 p. c. Un altro riscaldameuto coll' anidride acetica a 150-160° in tubo saldato alla lampada, *non* aumentava la quantità d'acetile e da questo fatto emerge nel tempo stesso, che quel derivato

Digitized by Google

triacetico non può, come forse si aspetterebbe, combinarsi direttamente con una molecole d'anidride. Dalle acque madri alcooliche l'acqua precipitava due composti, che davano ancora la reazione ferrica e che rinchiudevano:

I.	II.
15,2 p. c.	20,7 p. c. d'acetile.

forse mescolanze di

$$C_{14}H_7(C_2H_3O)_8 \text{ con } 12,4 \text{ p. c. e}$$
$$C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_8 \text{ con } 22,2 \text{ p. c. d'acetile.}$$

Un'altra porzione dello stesso preparato di $C_{14}H_8(POCl)O_9$ fu decomposta coll'alcool ordinario, disseccata, poi trattata a caldo coll'anidride acetica e finalmente il prodotto fu purificato dall'alcool. Conteneva 30,7 p. c. d'acetile e sembra dunque che in questo caso non si era ancora formata quantità notevole di acido tannico.

Una quarta porzione dello stesso composto $C_{14}H_8(POCl)O_9$ trattata invece coll'alcool al 60 p. c. e quindi come nello sperimento precedente, condusse a 32,9 p. c. d'acetile e dimostrava dunque la formazione di una quantità più grande di acido tannico.

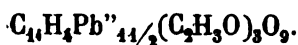
La decomposizione diretta coll'acqua condusse poi in tutti i casi ai composti già citati col 33 al 38 p. c. di acetile. Preparati purificati colla precipitazione mediante il cloruro di sodio davano in media 39 p. c. di acetile ed erano perciò dell'acido tannico presso a poco puro.

L'anidride triacetotannica non poteva essere trasformata in un derivato dell'acido tannico colla sola azione dell'anidride acetica. La trasformazione riesce però cogli ossidi basici, e a questo scopo conviene di impiegare l'ossido piombico, siccome esso non favorisce l'ossidazione del prodotto ed anzi facilita la separazione dell'acido libero.

Le soluzioni alcooliche calde dei composti acetici col 28,5 e 29,1 p. c. di acetile, furono scaldate con soluzioni alcooliche di acetato piombico e davano dei sali di piombo con

43,6 e 44 p. c. d'ossido

corrispondenti alla formula:

$$C_{14}H_4Pb''_{1\frac{1}{2}}(C_2H_3O)_3O_9.$$

che richiede 44,3 p. c. d'ossido piombico.

Digitized by Google

La trasformazione in sale piombico, la decomposizione di questo, coll'idrogeno solforato e l'evaporazione del filtrato in una corrente d'acido carbonico è l'unico mezzo conveniente, per ottenere dal prodotto dell'azione dell'ossicloruro di fosforo sull'acido gallico, un acido tannico, il cui derivato acetico saturo rinchiuda più del 40 p. c. d'acetile, come lo esige l'aceto pentacetotannico. L'acido digallico preparato coll'ossicloruro, è dunque *identico* e non soltanto isomerico, con quello ottenuto coll'acido arsenico o dal tannino naturale.

II. TANNINO NATURALE.

Considerando la preparazione dell'acido tannico artificiale dall'acido gallico, possiamo ritenere come definitivamente stabilito, che l' acido tannico puro è una sostanza affatto libera di glicosio ossia che il glicosio, che si trova nel tannino naturale non entra per nulla nelle reazioni che si ritengono caratteristiche per questa sostanza. La questione intorno alla costituzione chimica del tannino naturate acquista in tal modo un nuovo interesse. Se è vero che il glicosio non è essenziale per queste reazioni e se anche l' acido gallico *mescolato* col glicosio non mostra le reazioni dello acido tannico, allora l'acido contenuto nel tannino naturale *non può essere l'acido gallico*, come questo è ammesso dallo Strecker ma questo acido deve essere il digallico. Sono difatti riuscito a preparare delle *quantità considerevoli (verso il 90 p. c.) di acido pentacetotannico, partendo dal tannino commerciale più puro.*

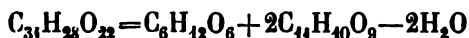
Dietro le ricerche di Schuetzerberger, il glicosio, sottoposto ad una azione moderata dell' anidride acetica, viene trasformato in glicosio triacetico solubile nell'acqua e nell'alcool freddo. Si aveva perciò un mezzo per separare il glicosio dall' acido acetotannico quasi insolubile in questi liquidi. Se si fa bollire del tannino possibilmente puro con una mescolanza di volumi eguali di anidride e di acido acetico, e se dopo l'azione compiuta si versa la soluzione nell'acqua fredda, allora si precipita al principio una massa molle, la quale più volte lavata con acqua sempre rinnovata diviene sempre più densa e si rappiglia finalmente in massa cristallina giallastra.

Dopo due cristallizzazioni dall'alcool coll'aggiunta di carbone animale, si ricavano cristalli mammellonati bianchi di acido pentacetotannico puro, la cui analisi è stata citata più in alto. Colla

Digitized by Google

decomposizione di questo mediante la magnesia o l'ossido piombico si prepara facilmente dell' acido digallico puro. L'unica obiezione oramai ancora possibile, quella cioè che l'acido digallico si sia formato dall'acido gallico soltanto nell'azione dell'anidride acetica, non può più essere fatta, dopo ch'io ho provato (Nuovo Cimento, l. c.) che in questa reazione non si forma acido tannico, ma unicamente acido triacetogallico.

Ci rimane pur sempre la questione in quale forma l'acido digallico ed il glicosio siano contenuti nella noce di galla ed in quelle parti vegetali che forniscono del tannino. Si sa che il glicosio, è appena solubile nell'alcool e meno in quello contenente dell'etere. Ma questi liquidi appunto sciolgono il tannino facilmente ed in grande quantità ed il composto ottenuto da queste soluzioni può fornire molto glicosio, p. e. il 22 p. c. nella preparazione purificata ed esaminata dallo Strecker. Tali quantità di glicosio non possono essere sciolte in istato isolato ed appena si può rifiutare di ammettere che qui si tratti di qualche glicoside, non di un glicoside gallico, come lo ammise Strecker, ma bensì di un glicoside tannico, cioè digallico. Se ora per un tal glicoside tannico cerchiamo una formula, la quale sia l'espressione della media delle tante analisi fatte dai chimici differenti e la quale corrisponda oltre a ciò al massimo del glicosio ottenuto (22 p. c.) ed alla quantità di acido gallico che se ne ottiene in media ($^7/_8$ al $^9/_{10}$ del tannino), allora si presenta la formula seguente:

$$C_{34}H_{28}O_{22} = C_6H_{12}O_6 + 2C_{14}H_{10}O_9 - 2H_2O$$

Essa richiede:

Carbonio	51,8	p. c.
Idrogeno	3,6	»
Glicosio dissecc. a 100°	23,0	»
Acido gallico cristall.	95,0	»
» » a 100°	86,0	»

Il supposto glicoside tannico, se un tale è veramente contenuto nell'organismo vegetale, deve essere in ogni caso assai poco stabile, di modo che esso subisca alterazione già nell'azione di reattivi poco energici e nelle operazioni indispensabili per la preparazione e la purificazione. È perciò assai dubbiosa, se mai qual-

Digitized by Google

chedun o abbia avuto nelle mani del tannino inalterato. Forse che la formola data corrisponde già ad un prodotto di decomposizione e la posso proporre quale formula definitiva del tannino fisiologico tanto meno, perchè non posso disporre di sperienze proprie in questo riguardo e non intendo di trattare il concetto in questa direzione. Mi sembra che questa parte della questione abbia meno interesse per la chimica, che non per la parte chimica della fisiologia vegetale e sarebbe da desiderare che qualcheduno si occupasse della questione nella direzione accennata. Quanto alla nomenclatura proporrei di conservare il nome di *tannino* per la sostanza ricavata dalla pianta, e di applicare la voce « *acido tannico* » soltanto all'acido digallico.

Un fabbricante di prodotti chimici, al quale mi rivolsi, per avere qualche appunto sulla fabbricazione industriale del tannino puro, mi fa sapere, che la noce di galla a questo scopo non si tratta più secondo le indicazioni originali di Pelouze coll'etere acquoso o coll' etere aggiunto di alcool molto acquoso, ma coll' etere possibilmente assoluto al quale si aggiunge il 5 p. c. all'incirca di alcool. In questo modo è stato preparato anche il tannino che servì alle mie ricerche e si spiega perchè esso poteva essere ed era di fatti un accido digallico discretamente puro

Bisogna però notare che queste condizioni parlano in un certo modo in favore della ammissione di Rochleder e Kawalier, che il tannino greggio cioè sia soltanto mescolato con un glicoside estraneo e meno in favore di un glicoside digallico unico. Secondo il modo antico di preparazione il glicosio o la sostanza contenente glicosio, sarebbe stata sciolta soltanto mediante l' acqua dei solventi adoperati. Anche la notizia di F. J. Krecke (Relations entre les pouvoirs rotatoires des corps organiques. Arch. néerland. vol VI), che il tannino non possegga potere rotatorio, devo riferirsi ad un acido digallico abbastanza puro e preparato col metodo ora indicato.

ACIDO ELLAGICO

È conosciuto che in un infuso acquoso di noce di galla e anche nella polvere di galla umida, una grande parte dell'acido tannico si trasforma a poco a poco in acido ellagico, mentre che quest'ultima sostanza non si forma in quantità notevole nella trasformazione dell' acido tannico cogli acidi allungati. Anche l' acido tannico preparato coll'acido gallico si comporta in questo modo. Nel-

Digitized by Google

l'azione dell'ossicloruro di fosforo sull' acido gallico non si forma neppure dell'acido ellagico. In due sperimenti però nei quali dell'acido digallico puro fu trattato coll'ossicloruro a 130-140°, si formò un poco di una polvere poco solubile, che si comportò come acido ellagico. Una quantità un poco maggiore se ne forma nell'azione del percloruro fosforico sull' acido gallico reazione questa nella quale si forma anche molto acido tannico. In questo caso il percloruro elimina dell'idrogeno, come lo fa il cloro libero.

Osservai poi la formazione di piccole quantità di acido ellagico se la mescolanza di magnesia e di acido tannico, residuo della decomposizione dell'acido acetotannico, si espone per qualche giorno all'aria in istato umido. Anche i filtrati ammoniacali provenienti dai dosamenti della magnesia, depongono dopo qualche giorno una polvere bruna, contenente dell' acido ellagico. Esso si forma dunque in generale nelle ossidazioni non troppo energiche. Ci entra qui anche il modo di formazione molto interessante osservato da Zwenger e Ernst, cioè riscaldamento di una soluzione di etere gallico con carbonati alcalini. Per riconoscere piccole quantità di acido ellagico, mi serviva con vantaggio della reazione scoperta da Griessmaier, colorazione cioè in rosso sanguineo coll'acido nitrico fumante, aggiungendovisi poca acqua.

Ho già detto più sopra che nella ripetizione degli sperimenti di Loewe io non poteva osservare formazione di acido ellagico nell'ebollizione di soluzioni di acido gallico ed arsenico; non si deposita nulla d'insolubile, quando si impiegano materiali puri. Poteva invece pienamente confermare l'altra osservazione di Loewe, che si forma una grande quantità di acido ellagico, se gli acidi gallico ed arsenico si riscaldano insieme allo stato secco.

In questo caso l'acido arsenico si riduce ad arsenioso. Si riscalda a 130-160° e si estrae poi la massa bruna e facilmente da polverizzarsi, prima coll'acqua e quindi più volte con acido cloridrico bollente e molto allungato. Si ripete quest' estrazione fino a che l'idrogeno solforato non indica più la presenza di acido arsenioso nelle acque di lavaggio. L'acido ellagico in tal modo preparato è di colore giallo brunastro, e contiene ancora una traccia di acido arsenioso ritenuta con grande tenacità, ed appena di una influenza sopra il resultato dell'analisi elementare.

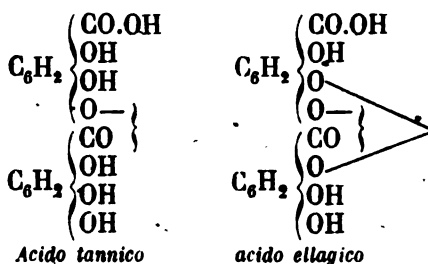
Se in questa preparazione dell' acido ellagico si adopera il metodo prescritto di Loewe, di evaporare cioè soluzioni miste di acido gallico ed arsenico e di soprascaldare il residuo, allora come ho

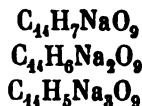
Digitized by Google

dimostrato in questa memoria, si ha prima una trasformazione dell'acido gallico in tannico senza riduzione dell' acido arsenico e sull'acido tannico agisce poi l'acido arsenico ossidando e riducendosi. Questo modo di formazione ci permette una conclusione diretta intorno alla correlazione tra acido tannico ed ellagico. La reazione si fa secondo l'equazione:

$$2C_{14}H_{10}O_9 + As_2O_5 = 2C_{14}H_8O_9 + As_2O_3 + 2H_2O$$

ed il rapporto tra le due sostanze si può esprimere colle formule seguenti:

```
      (CO.OH              (CO.OH
$C_6H_2$ )OH          C6H2 )OH
      )OH                 )O—
      (O— )               (O— )
      (CO )               (CO )
      )OH                 )O—
C6H2  )OH           C6H2  )OH
      (OH                 (OH
  Acido tannico       acido ellagico
```

Considero dunque come acido ellagico il composto disseccato a $110^\circ = C_{14}H_8O_9$ e non come fu ammesso fino ad ora quello $C_{14}H_6O_8$ disseccato a 200°. A tale ammissione ci obbliga il fatto che l'acido ellagico contiene ancora degli ossidrili fenici liberi, come questo viene provato dalla reazione coi sali ferrici. Chi considera come acido ellagico il composto $C_{14}H_6O_8$, necessariamente ammettere l'esistenza di sali basici, e questi pure coi metalli alcalini, i quali, come sappiamo, hanno pochissima tendenza alla formazione di sali di questo genere. I tre sali sodici:

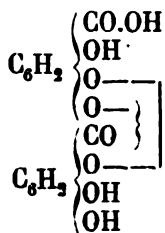
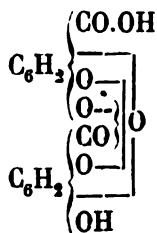
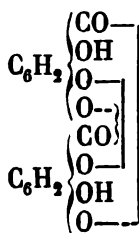
$$C_{14}H_7NaO_9$$
$$C_{14}H_6Na_2O_9$$
$$C_{14}H_5Na_3O_9$$

s' accordano però benissimo colla formola $C_{14}H_8O_9$. Oltre a ciò si conoscono sali trimetallici di potassio e di bario ed anche il sale piombico $C_{14}H_4Pb_2''O_9$ parla in favore della formola qui proposta.

Negli Annali di chimica vol. CLX, p. 51, trovasi una memoria di Grismaier sulla formazione di acido ellagico nell'azione del jodio

Digitized by Google

sul tannino e sull'acido gallico. L'autore considera come prima fase della reazione una azione riduttrice del jodio con sdoppiamento dell'acido tannico in acido gallico e glicosio. Secondo i fatti esposti nella memoria presente, tale concetto non è più ammissibile. Probabilmente il jodio agisce dapprima eliminando dell'idrogeno dall'acido digallico e l'acido jodidrico formatovi decompone poi una altra parte del tannino, producendo dell'acido gallico. Quest' ultimo poi sotto l'azione di una nuova quantità di jodio può passare ad acido ellagico, come questo è stato provato da Griesmaier collo sperimento diretto. Sembra dunque che qui si compiono molte reazioni in parte contemporaneamente.

L'acido ellagico disseccato all'aria $C_{14}H_8O_9+H_2O$ perde una molecola d'acqua a 100° e la riprende all'aria umida. A 180° principia poi un'altra perdita d'acqua, ma soltanto a 200-210° si ha il composto $C_{14}H_6O_8$, che fino ad ora si considerava come acido ellagico disseccato. Però quel composto non riprende l'acqua all'aria umida; anche un'azione prolungata dell'acqua fredda, è senza effetto e bisogna proprio farlo bollire per qualche tempo coll'acqua per idratarlo di bel nuovo. Parrebbe dunque che l'acqua che s'elimina a 180-210° non abbia la funzione di acqua di cristallizzazione.

Il composto disseccato a 200° costituisce piuttosto un'anidride ellagica, se secondo la mia proposta si considera come acido ellagico il composto $C_{14}H_8O_9$. Una molecola d'acqua può essere eliminato da quest'acido in modo differente, ma i casi possibili possono essere rappresentati dalle due forme seguenti:

Acido ellagico	Anidride I.	Anidride II
C_6H_2 {CO.OH, OH, O—, O—}	C_6H_2 {CO.OH, —, O—, O—}	C_6H_2 {CO—, OH, O—, O—}
CO	CO (O)	CO
C_6H_2 {O—, OH, OH}	C_6H_2 {O—, —, OH}	C_6H_2 {O—, OH, O—}

La questione poteva essere decisa mediante l'introduzione di un radicale acido, in quanto che la formula I rinchiude soltanto un solo ossidrile alcoolico, mentre che se ne trovano due nella formula II. Nel trattamento dell'acido ellagico disseccato a 100° col-

Digitized by Google

l'anidride acetica, si trovò che l'acido perde dell'acqua già verso 150° e formasi un derivato acetico di un'anidride ellagica. L'acido ellagico è pochissimo solubile nell'anidride acetica; ma anche la parte non sciolta si trasforma a poco a poco in piccoli cristalli gialli poco solubili nell'acqua, nell'alcool e nell'acido acetico glaciale. Se la polvere cristallina è molto divisa, allora si osserva nei lavaggi ch'essa rimane per lungo tempo sospesa nell'acqua o nello alcool. In questo caso basta aggiungere una goccia d'acido nitrico alla soluzione, perchè essa si chiarisca fra poco. Il cloruro ferrico non dà più reazione nè colla soluzione acquosa, nè col composto secco, mentre che l'acido ellagico in soluzione neutra la mostra senza difficoltà. Il derivato acetico si scioglie con color giallo nell'acido solforico concentrato; la soluzione aggiunta di qualche goccia d'alcool ed esposta a dolce calore, sviluppa dell'etere acetico. La sostanza decomposta colla magnesia dava

36,6 p. c. di acetile.

Questa quantità è troppo grande per *un* acetile ed esclude perciò la formula I; ma essa supera di molto anche quella richiesta per *due* acetili e corrisponde esattamente ad un *anidride tetracetoellagica*

$$C_{14}H_2(C_2H_3O)_4O_8 \text{ o forse } C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_8$$

la quale richiede 36,5 p. c. di acetile. Anche l'analisi elementare s'accorda molto bene con questa formula.

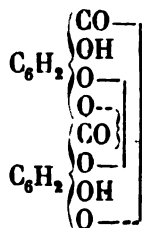
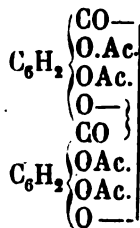
	Trovato	calcolato $C_{22}H_{16}O_{12}$
Carbonio	56,0	56,0
Idrogeno	3,3	3,4

Il resultato dell'analisi esclude pure la supposizione che si tratti di un composto di un acido diacetoellagico coll'anidride acetica. Un tale composto richiederebbe soltanto 54,1 % di carbonio, mentre che ne fu trovato 56,0 in tutte le analisi. Un composto simile dovrebbe essere comparabile agli acetati acidi e dovrebbe perciò decomporsi già coll'acqua calda, ma lo sperimento dimostra che il nostro composto durante 24 ore in contatto coll'acqua a 60°, non si combinava coll'acqua, nè perdeva acido acetico.

L'anidride acetoellagica non mostra dunque maggiore tendenza

Digitized by Google

di idratarsi, come l'anidride ellagica disseccata a 200°. Per collocare i quattro acetili non si può fare altra supposizione di quella, che i due atomi d'ossigeno ammessi combinati fra di loro nell'acido ellagico si disgiungano per dare accesso a due acetili:

$$C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CO-\\OH\\O-\end{array}\right.\quad \begin{array}{l}O-\\CO\end{array}\quad C_6H_2\left\{\begin{array}{l}O-\\OH\\O-\end{array}\right. \qquad\qquad C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CO-\\O.Ac.\\OAc.\end{array}\right.\quad \begin{array}{l}O-\\CO\end{array}\quad C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OAc.\\OAc.\\O-\end{array}\right.$$

Anidride ellagica — *Anidr. tetracetoellagica*

Nella formazione di un tale composto dovrebbe eliminarsi dell'ossigeno e di fatti nella soluzione acetica proveniente dalla preparazione del composto acetico si trova una certa quantità di una sostanza bruna amorfa, simile a quella che si forma nell'ossidazione lenta delle sostanze tanniche.

Una anidride acetoellagica della composizione sopracitata sottoposta all'azione della magnesia dovrebbe fornire o una sostanza isomerica coll'acido rufigallico, o coll'addizione di una molecola d'acqua dovrebbe condurre all'acido digallico. Nello sdoppiamento si ottiene un sale magnesico di colore giallo verdastro il quale trattato coll'acido cloridrico dà dell'acido ellagico ordinario. L'anidride acetoellagica non dà più coll'acido nitrico fumante la reazione rossa, caratteristica per l'acido ellagico. — Ulteriori studj devono ancora mettere a più chiara evidenza in quale stato di combinazione si trovino due dei quattro acetili nel composto ora trattato.

La formazione di piccole quantità di acido ellagico nella decomposizione dell'acido acetotannico colla magnesia è certamente di un qualche interesse per la soluzione di questa questione.

ACIDO RUFIGALLICO.

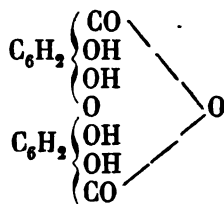
L'acido rufigallico $C_{14}H_8O_8$ confrontato alla composizione dell'acido tannico $C_{14}H_{10}O_9$ mostra la differenza di una molecola di acqua; da due molecole di acido gallico esso differisce per due molecole d'acqua. Esso nasce nell'azione dell'acido solforico concentrato sopra l'acido gallico a 100-140°. La soluzione dell'acido digallico nell'acido solforico mostra già a 70-80° il colore porpora intenso dell'acido rufigallico; il colore della soluzione solforica però volge più al violetto ed il prodotto è meno puro di quello che si ottiene diretta-

Digitized by Google

mente coll'acido gallico? Se la soluzione preparata coll'acido digallico viene versata nell'acqua, allora si precipita l'acido rufigallico mescolato con una sostanza bruna. L'acido solforico concentrato decompone l'acido digallico in quella sostanza bruna ed in acido gallico ed agisce poi sopra quest'ultimo in istato nascente trasformandolo in acido rufigallico. Del resto mi sono convinto collo sperimento diretto che l'acido solforico *non* trasforma l'acido gallico in digallico e che perciò quest' ultimo non forma un termine di passaggio nel modo di preparazione ordinaria dell'acido rufigallico.

Per la soluzione della questione quali gruppi dell'acido gallico vengano attaccati nella trasformazione in acido rufigallico, è di un certo interesse il fatto, che quest'ultimo composto prende nascimento anche nell'azione dell'acido solforico sull'etere gallico e che l'etile viene eliminato allo stato di alcool, o piuttosto di acido etilosolforico. Se si distilla l'acido solforico allungato proveniente dalla precipitazione del composto, se si satura col carbonato sodico la prima porzione del distillato, se nuovamente se ne separa per distillazione la prima porzione e se tutta questa operazione si ripete una seconda volta, allora l'alcool si può facilmente riconoscere già all'odore; per maggiore prova si fece la reazione dell'etere acetico, dell'ossidazione col miscuglio cromico e della formazione di jodoformio. — Anche l'etere triacetogallico scaldato coll'acido solforico concentrato fornisce dell'acido rufigallico; formasi nel tempo stesso dell'etere acetico che si riconosce subito all'odore quando si allunga la mescolanza coll'acqua.

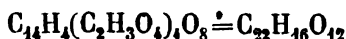
Risulta da questi sperimenti che l'acido solforico agisce sui gruppi carbossilici (CO.OH) dell'acido gallico. È assai probabile che due di questi gruppi si concatenano, siccome l'acido rufigallico non ha più tendenza alla formazione di sali e anche in altro riguardo non si comporta più come acido. Ma se l'una delle due molecole d'acqua viene fornita dai carbossili, allora l'altra deve necessariamente essere fornita da due ossidrili ed in questo modo arriviamo alla formula:

Digitized by Google

La doppia concatenazione coll'ossigeno accenna un composto di maggiore stabilità come di fatti fino ad oggi non si è riuscito di trasformare l'acido rufigallico nuovamente in acido gallico.

La formula qui proposta indica la possibilità dell' introduzione di quattro radicali acidi. L'acido rufigallico si scioglie poco anche nell'anidride acetica bollente, ma l'acido ridotto in polvere fine si trasforma dopo ebollizione prolungata coll'anidride in cristallini di colore giallo o giallo verdastro, poco solubili nell'acqua e nell'alcool. Il migliore solvente è l' acido acetico concentrato e bollente e questa soluzióne depone col raffreddamento piccoli prismi risplendenti di colore citrino. L'analisi conduce ai valori seguenti:

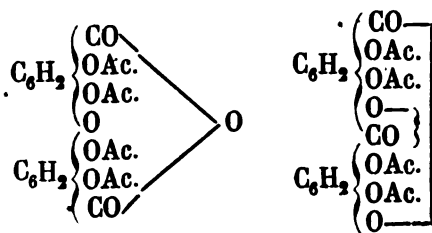
Carbonio	55,7	p. c.
Idrogeno	3,5	»
Acetile	36,3	»

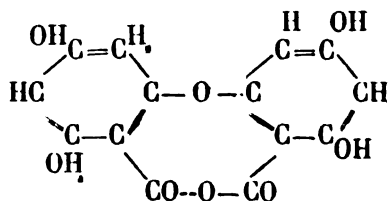
corrispondente alla formula:

$$C_{14}H_4(C_2H_3O_4)_4O_8 = C_{22}H_{16}O_{12}$$

la quale richiede

Carbonio	55,9	p. c.
Idrogeno	3,4	»
Acetile	36,4	»

Il composto acetico riscaldato coll'acido solforico concentrato dà dell'acido rufigallico; colla potassa concentrata nasce dapprima una colorazione gialla, la quale quindi passa a violetto. Il composto è isomerico colla anidride tetracetoellagica, citata più sopra; l'isomeria si può spiegare colle formule:

Digitized by Google

La formola sviluppata qui per l' acido rufigallico è stata raggiunta piuttosto per la via dell' esclusione che per quella dello sperimento diretto ed essa non può essere ritenuta come stabilita col medesimo grado di probabilità, come le formule dell'acido digallico e dell'ellagico. La formola proposta in questa memoria deve essere sottoposta ad ulteriore discussione. Una formola proposta da Jaffé nei Berichte di Berlino 1870 p. 694 non si raccomanda nè per semplicità della formola medesima, nè per quella del modo di formazione da ammettersi in seguito di questa formola. Jaffé appoggia la sua formola specialmente colla sua osservazione della produzione di antracene nella riduzione dell' acido rufigallico collo zinco. Ma deve essere notato che secondo Grimaux e Lauth (Bulletin soc. chim. Paris XV, p. 6) l' idrocarburo formatosi non sarebbe identico coll'antracene. Se la formola sviluppata in questa memoria viene scritta coll'applicazione della figura schematica della benzina

```
                                     H   OH
     OH C=C H                          C=C
       /     \                        /    \
    HC        C — O — C                     CH
       \     /         \                   /
        C—C             C—C OH
     OH      \         /
              CO--O—CO
```

allora la correlazione coll'antracene e coll'assichinone risulta certamente in modo molto più semplice, che non lo permette la formola proposta dal Jaffé

Le mie ricerche sull' acido tannico, pubblicate nel corso degli ultimi due anni in qualche notizia preliminare ed ora esposte in modo più particolareggiato, hanno intanto trovata una conferma assai pregievole in una comunicazione di J. Loewe or ora pubblicata nel Giornale di chimica analitica vol. XI, p. 366. Loewe ha rinunziata alla prima sua opinione, che l'acido gallico sia un prodotto di ossidazione dell'acido tannico. Acido tannico preparato dal tannino, purificato in modo differente, e ben dissecato gli dava all'analisi dei valori, i quali permettono l'esposizione delle correlazioni tra quest'acido ed i suoi derivati unicamente colla formola $C_{14}H_{10}O_9$, quella cioè dell'acido digallico. L'acido tannico decomposto cogli acidi allungati caldi non gli dava quantità sensibile di glicosio e questo fatto sta intieramente d'accordo con ciò ch'io ho

Digitized by Google

esposto riguardo alla preparazione di acido acetotannico puro dal tannino del commercio.

In un punto però deve ancora oppugnare le notizie di Loewe. Egli dice (l. c. 380) che l'acido tannico si scioglie a 100° nell'acido solforico concentrato sviluppando del gas solforoso e formando un prodotto bruno amorfo, che si scioglie nella potassa collo stesso colore, che non abbia relazione alcuna coll'acido rufigallico e che non dia sublimato di questo acido col riscaldamento. Se io dico invece su questa memoria che si formi dell'acido rufigallico impuro nell'azione dell'acido solforico concentrato e caldo sull'acido digallico, allora io mi appoggio appunto sul fatto, che la sostanza impura mi dava colla sublimazione dell'acido rufigallico puro, col quale poteva ottenere in modo manifesto le reazioni caratteristiche coll'acido solforico, e colla potassa.

Esponendosi l'acido rufigallico puro alla sublimazione, allora se ne carbonizza una grande parte e la rendita è piccola. È naturale che la rendita è ancora minore quando si ha da fare con un acido impuro ed in tal caso oltre a ciò la sublimazione deve essere condotta con maggiore precauzione.

Lavorandosi col tannino purificato, allora l'acido rufigallico è certamente più impuro ancora di quello preparato coll'acido digallico la rendita sarà minore ancora e più difficile la sublimazione; ed è appunto in queste condizioni che si trovava Loewe. Prima di spedire questa memoria trasformai del tannino libero di acido gallico coll'acido solforico e mi misi così in condizioni ancora meno favorevoli. La massa quasi nera precipitata coll'acqua dava anche in questo caso un sublimato cristallino di acido rufigallico in piccola quantità, quando si riscaldava con precauzione. Feci poi lo sperimento seguente: Una soluzione di acido rufigallico quasi puro nell'acido solforico concentrato fu scaldata a 100° con zucchero di canna fino alla produzione di un liquido completamente nerò. La massa precipitata coll'acqua rassomigliava al carbone, ma anche questa sottoposta con cura alla sublimazione dava dell'acido rufigallico e lo dava persino dopo l'aggiunta di un volume eguale di nero d'ossa. Dopo tutto ciò insisto dunque sul fatto che l'acido digallico trattato coll'acido solforico caldo dà dell'acido rufigallico accanto ad un prodotto di decomposizione bruno, che forse rende la sublimazione dell'acido rufigallico più difficile.

Confesso di non potere bene penetrare nel concetto di Loewe se egli dice: « Se l'acido gallitannico fosse da considerare unica-

Digitized by Google

« mente quale derivato dell'acido gallico, allora in seguito del modo
« di preparazione anche l' acido rufigallico sarebbe probabilmente
« un derivato dell'acido gallico. In questo riguardo il processo della
« formazione dell'acido gallico dall' acido gallitannico non consiste
« soltanto in una assimilazione degli elementi dell'acqua , ma si-
« curamente nel tempo stesso anche in una trasposizione moleco-
« lare ».

Se però come ho osservato, l' acido digallico trattato coll' acido solforico caldo dà luogo alla formazione di acido rufigallico e se nel tempo stesso si pone mente alle correlazioni esposte in questa memoria tra gli acidi gallico e rufigallico da una parte, e gli acidi gallico, digallico ed ellagico dell'altra correlazioni che si concordano bene coi fatti conosciuti fino ad oggi , allora si troverà che la supposizione della trasposizione molecolare può essere considerata come superflua, non essendo essa necessariamente richiesta per la spiegazione e per la coordinazione dei fatti conosciuti.

Studi sopra l'acido butirico di fermentazione greggio.

per G. B. GRILLONE (1).

I professori Lieben e Rossi in occasione dei loro studi sopra gli alcooli normali hanno impiegato quantità considerevoli di acido butirico di fermentazione, proveniente in parte dalle fabbriche di prodotti chimici, in parte preparato nel Laboratorio, ed hanno osservato che perfino l'acido butirico così detto puro del commercio è sempre un prodotto molto impuro. Essi vi trovarono, nelle porzioni più volatili, dell'acido acetico; osservarono che alla distillazione frazionata passa sempre, alla temperatura a cui bolle l'acido propionico, una considerevole quantità di prodotto e di più fecero ancora altre osservazioni le quali paiono porre fuori di dubbio la presenza dell'acido propionico. Essi ottennero invero colla distillazione secca di un miscuglio di formiato e butirato calcico soltanto una minima quantità di aldeidi, che bollivano a temperature in-

(1) Questo lavoro è stato fatto nel laboratorio dell'Università di Torino nell'anno scolastico 1870/71. Circostanze fortuite ne hanno impedito finora la pubblicazione. D'altronde una traduzione tedesca se ne trova negli « Annalen der Chemie und Pharmacie » 165 p. 127. *(La Redazione).*

Digitized by Google

feriori dell'aldeide butirica, quando impiegavano butirato calcico proveniente da acido butirico accuratamente depurato; invece impiegando alla preparazione del butirato calcico un acido depurato con minor cura si otteneva quantità maggiore di quei prodotti e specialmente in questi casi pareva più probabile la presenza dell'aldeide propionica. Perciò il professore Lieben mi diede l'incarico di studiare più da vicino l'acido butirico di fermentazione onde determinare gli acidi che vi sono contenuti in un coll'acido butirico. Pur troppo stante il sopraggiungere delle vacanze (luglio 1871) e la partenza da Torino dal professore Lieben questi studî non riuscirono così compiuti come sarebbe da desiderare, tuttavia i resultati ottenuti possono riuscire di qualche intesesse.

Prima di tutto preparai colla fermentazione, dell'acido butirico, onde avere un prodotto sulla cui provenienza e preparazione non potesse esservi dubbio di sorta. A questo scopo feci bollire per parecchie ore 5 Kilogr. di riso in 60 litri d'acqua. Dopo 24 ora aggiunsi 60 gr. di malto stemprato in 2 litri di latte, un Kilogr. di carne minutamente tagliuzzata e due Kilogr. di creta bianca, introdotto il tutto in un vaso di legno avente un coperchio di legno; che turava imperfettamente, l'abbandonai alla fermentazione nel cortile alla temperatura estiva da (25° a 30°) agitando di quando in quando il miscuglio. Tosto che dopo alcune settimane cessò lo sviluppo dei gas, scaldai il liquido ad 80°, lo filtrai, vi aggiunsi carbonato sodico finchè vi si produceva precipitato, e separato il carbonato calcico colla filtrazione lo ridussi coll'evaporazione a piccol volume. Aggiungendo un leggiero eccesso di acido solforico si separò subito uno strato considerevole di acido butirico greggio. Distillato lo strato acquoso, saturato con carbonato sodico il liquido acido raccolto, concentrato colla evaporazione, in seguito trattato con acido solforico si separò di nuovo un altro strato di acido butirico greggio e così di seguito. L'acido butirico greggio così ottenuto in diverse operazioni fu in seguito sottomesso alla distillazione frazionata, nella quale operazione il punto d'ebollizione s'innalzò da 100° a 215°, però in ripetute distillazioni la parte più considerevole del liquido fu quella che, come era da aspettarsi, distillò tra 156° e 164.°

Le porzioni bollenti a temperature inferiori di quelle del punto d'ebollizione dell'acido butirico furono disseccate con cloruro di calcio e quindi ridistillate. La porzione distillante sotto i 125° fu facilmente riconosciuta essere *acido acetico*; il sale argentico preparato

Digitized by Google

con essa diede all'analisi 64,02 per % di argento. L'acetato argentico contiene 64,67 per % di argento.

La porzione che distillava fra 125° e 155° fu più accuratamente studiata per mezzo della saturazione frazionata. Saturata a metà con carbonato sodico e quindi distillata, l'acido distillato diede un sale d'argento contenente 58,3 per % di metallo, il sale sodico residuo da cui si pose di nuovo in libertà l'acido diede un sale contenente 60,5 per % di argento. L'acido, che era distillato (quello che salificato diede 58,3 per % d'argento) di nuovo saturato a metà con carbonato sodico e quindi sottoposto alla distillazione si potè in questo modo separare in due frazioni la cui composizione fu determinata coll'analisi dei rispettivi sali argentici, e così pure si operò cogli acidi della parte residua alla distillazione (contenente 60,5 per % d'argento). La tavola seguente offre uno specchio dei risultati ottenuti:

Residuo (60,5 per % argento).		*Parte passata alla distillazione (58,3 per % argento)*	
Residuo non analizz.	Distillato	Residuo	Distillato
	59,35 p. % Ag	59,32 p. % Ag	57,8 p. % Ag
	59,25 »	59,60 »	57,55 »
$AgC_2H_3O_2$ 64,67 per % Ag	$AgC_3H_5O_2$ 59,67 p. % Ag	$AgC_4H_7O_2$ 55,38 p. % Ag	

Si vede adunque, che come era da prevedere, colla saturazione e distillazione frazionata degli acidi grassi misti gli acidi superiori distillano allo stato libero mentre che gl'inferiori restano allo stato di sali nel residuo. Ed invero il liquido ottenuto alla distillazione del primo distillato a metà saturato s'avvicina già per la sua composizione all'acido butirico, mentre che l'acido del residuo, che del resto non fu analizzato, senza dubbio deve avvicinarsi all'acido acetico. È molto da rimarcarsi che il residuo del distillato (58,3) ed il distillato dal residuo (60,5) contengono acidi della stessa composizione, che quasi esattamente s'accorda con quella dell'acido propionico. Quindi mescolando questi due acidi delle porzioni aventi uguale composizione, si poteva aspettarsi di ottenere dell'acido propionico quasi puro. Ma i fatti non confermarono tal previsione; alla distillazione non si ottenne alcun punto costante d'ebollizione, ma questo salì da 100° a 160°. Le analisi dei sali d'argento delle prime porzioni distillate (da 100° a 125°) e dei sali delle ultime

Digitized by Google

frazioni distillate (da 145° a 160°) diedero per le prime in due determinazioni $\begin{cases} 61,39 \\ 61,34 \end{cases}$ per % di argento; per le ultime $\begin{cases} 56,3 \\ 56,4 \end{cases}$ per % di argento. Il supposto acido propionico si era così, in gran parte almeno, scissò in acido acetico ed in acido butirico. Da ciò naturalmente non si può con sicurtà conchiudere che non vi possa essere presente dell'acido propionico; ma le accennate esperienze non offrono nessun dato sperimentale in favore della presenza del medesimo, piuttosto anzi si dovrebbe considerare come probabile che le porzioni più volàtili dell'acido butirico greggio di fermentazione contengano solamente acido acetico, e che se nell'acido butirico greggio vi è acido propionico, esso può, tutt' al più esistervi in piccole quantità (1).

Per quanto poi riguarda gli acidi aventi punti d'ebollizioni superiori di quello dell'acido butirico, che, come appare dalle molteplici esperienze eseguite in questo laboratorio, sono sempre contenute nell'acido butirico greggio di fermentazione, bisogna prima di tutto osservare che Sticht (Iahresbericht fuer chemie 1868 522) ha già constatata la presenza dell'acido caproico. Non rimaneva quindi altro a studiarsi se non si sarebbero trovati acido valerico, ed inoltre acidi superiori del caproico, e finalmente quale degli acidi caproici isomeri vi fosse contenuto.

Alla distillazione frazionata passa una considerevole quantità di prodotto tra i 164° e 175° il che induce a credere alla presenza dell'acido valerico.

Per ottenere corpi puri ho adoperato ogni sorta di metodi di separazione, il metodo di saturazione frazionata colla barite e separazione successiva, colla distillazione, dell'acido rimasto libero

(1) Dopo le esperienze di Grillone eseguite sotto i miei occhi anche io debbo credere ora improbabile la presenza dell'acido propionico nell'acido butirico greggio. Le osservazioni anteriori di Rossi e di me sopra la formazione di aldeide propionica colla distillazione di butirato calcico, non perfettamente depurato, con formiato calcico si possono forse con ciò spiegare che si siano, oltre alla aldeide butirica, formati acetone e aldeide acetica (provenienti dell'acido acetico contenuto nell'acido butirico) e che noi abbiamo preso questo miscuglio per aldeide propionica. Col trattamento coll'idrogeno nascente si sarebbe allora formato dell'alcole isopropilico il quale in piccola quantità misto a molto alcoole butilico ed alquanto alcole etilico facilmente potè essere scambiato per alcole propilico di fermentazione.

Dopo *il termine di questi studi Linnemann (Annalen 160. 224) è pure arrivato al risultato, che nell'acido butirico di fermentazione non sono contenuti nè acido propionico nè acido valerico, il che è d'accordo colle conclusioni di sopra.*

LIEBEN.

Digitized by Google

dall'acido trasformato in sale, trasformazione totale del miscuglio degli acidi in sali baritici e quindi separazione frazionata dei cristalli formantisi coll'evaporazione, metodo di eterificazione del miscuglio acido e quindi distillazione frazionata degli eteri ottenuti, ma tutti questi metodi hanno dato risultati poco soddisfacenti per la separazione degli acidi commisti; cosicchè io tralascio qui l'esposizione delle singole esperienze e delle analisi assai numerose eseguite.

Il metodo più pratico per effettuare la detta separazione trovai essere un'accurata e ripetuta lavatura coll'acqua delle porzioni bollenti a temperature superiori del punto d'ebollizione dell'acido butirico, e il sottometterle poscia alla distillazione frazionata. Con ripetuti lavamenti coll'acqua si può invero abbastanza bene separare l'acido butirico ancora contenuto in abbondante quantità nelle porzioni a punto d'ebollizione superiore mentre riesce difficile separarlo colla distillazione frazionata. Io mi sono accertato saturando le acque di lavatura con calce ed analizzando il sale calcico prodottosi, che in queste acque passa l'acido butirico accompagnato solo di traccie di acidi superiori. Quando dopo accurata lavatura si procede di nuovo alla distillazione frazionata si vede subito che eliminato così l'acido butirico, un prodotto solo rimane nel liquido lavato e che questo bolle tra i 200° e i 205° (senza dubbio acido caproico). Non si trovò acido bollente a maggiore temperatura e nemmeno pare esservi contenuto altro acido bollente tra i 164° e 200°. Del resto torna bene anche qui a proposito dell'acido valerico ciò che si disse dell'acido propionico; esso non fu trovato, ma non si può con tutta sicurezza affermare che nell'acido butirico greggio non esistano traccie di acido valerico. Per decidere tale questione si dovrebbe operare sopra quantità assai considerevoli di sostanza. È certo però, che, se acido valerico vi è contenuto, esso è in proporzione estremamente piccola; anzi dalle mie esperienze io potrei piuttosto credere alla presenza dell'acido propionico che non a quella dell'acido valerico.

Onde poi decidere se l'acido caproico trovato distillante tra i 200° ed i 205° fosse l'acido caproico normale, ovvero quello corrispondente all'acido caproico dell'alcoole amilico di fermentazione o finalmente se fosse un terzo isomero, preparai il sale calcico ed il sale baritico con esso; dopo che Lieben e Rossi poco tempo prima avevano assoggettato ad uno studio accurato i sali corri-

Digitized by Google

spondenti dell'acido caproico normale e dell'acido caproico ordinario (1).

Il sale baritico preparato coll'acido suaccennato era anidro, poichè cristallizzato alla temperatura ordinaria e spremuto fra carta bibula non perdette in peso nè nel vuoto, nè a 100°.

In due determinazioni trovai una volta 37,29 per % di bario e l'altra volta 37,40 per % di bario, quantità corrispondenti alla formola $Ba(C_6H_{11}O_2)_2$ la quale richiederebbe 37,33 per % di bario. (Il caproato baritico normale è anidro, il sale baritico ordinario contiene $2H_2O$). Pare più solubile nell'acqua calda che non nella fredda.

Determinandone la solubilità trovai che 27,32 grammi di soluzione satura alla temperatura di 21° a 22° lasciò all'evaporazione un residuo che disseccato 100° pesava grammi 2,2685, da cui si ha che 100 parti della soluzione satura contengono 8,3 parti di caproato baritico anidro (100 parti di soluzione satura a 18,5 contengono 3,4 parti di caproato baritico normale, 34,65 parti di caproato baritico ordinario).

Il sale calcico dell'acido caproico qui studiato contiene una molecola di acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,479 di sale perdettero invero a 100°, gr. 0,029 cioè 6,05 per % di acqua.

Gr. 0,3512 di sale calcico perdettero a 100°, grammi 0,0218 cioè 6,21 per % di acqua.

La formula $Ca(C_6H_{11}O_2)_2+H_2O$ richiede 6,25 per % di acqua. (Il caproato calcico normale contiene una molecola d'acqua; il caproato calcico ordinario tre molecole d'acqua).

La soluzione satura a freddo non s'intorbida col riscaldamenio.

La determinazione della solubilità diede i risultati seguenti:

Gr. 26,736 di soluzione satura da 21° a 22° lasciò un residuo salino pesante gr. 1,184 disseccato a 100°: e quindi 100 parti di soluzione satura contengono 4,428 parti di caproato calcico anidro (100 parti di soluzione satura a 18°,5 contengono 2,7 di caproato calcico normale; 11,3 di caproato calcico ordinario.

Paragonando i risultati ottenuti in queste esperienze, rispetto alla composizione ed alla solubilità, coi risultati inseritivi tra parentesi, e che furono ottenuti da Lieben e Rossi nei loro studi sopra l'acido caproico normale e l'ordinario, è facile a vedersi che

(1) Gazzetta chimica italiana III, 27.

Digitized by Google

l'acido caproico di fermentazione, su cui si operò, è essenzialmente differente dall'acido caproico ordinario, ossia dallo acido preparato coll'alcoole amilico di fermentazione; al contrario per ciò che riguarda la composizione del sale calcico e del sale baritico e di più ancora la solubilità del sale baritico esso è completamente identico all'acido caproico normale; anche l'aspetto esterno dei sali è completamente analogo. Havvi una sola differenza rispetto alla solubilità del sale calcico. Io non so darne la ragione, ma frattanto ritengo come assai verosimile che l'acido caproico di fermentazione è acido caproico normale; se così non fosse, lo si dovrebbe considerare come un nuovo acido isomero, moltissimo rassomigliante all'acido normale.

Questi studi furono eseguiti sotto la direzione del Professore Lieben nel Laboratorio dell'Università di Torino.

Azione delle aldeidi sopra il bisolfito di naftalina;

dal Dr. GIORGIO PAPASOGLI

Nella memoria, che il prof. Ugo Schiff pubblicò nel 1867, intorno ad una nuova serie di basi organiche, trovasi che i bisolfiti di alcune amine primarie, anilina toluidina, formano con le aldeidi, sì della serie grassa come dell'aromatica dei composti analoghi a quelli, che queste stesse aldeidi formano con i bisolfiti della chimica minerale.

Nel 1868 in una seconda memoria riguardante i derivati dell'isatina faceva precedere tal lavoro da alcune notizie intorno all'azione delle aldeidi sopra i bisolfiti di alcune basi appartenenti alla serie dei composti grassi, l'etilamina e l'amilamina, e specialmente si occupava di quest' ultima ottenendone vasi composti con le diverse aldeidi, determinandone la loro composizione e la loro formola.

Così dimostrò che l'aldeide enantica ed il bisolfito d'amilamina formano l'enantolbisolfito d'amilamina $C_5H_{13}N,H_2SO_3,C_7H_{14}O$, l'aldeide valerica il valeralbisolfito d'amilamina $C_4H_{13}N,H_2SO_3C_5H_{10}O$, e la benzoica il benzoilbisolfito d'amilamina $C_5H_{13}N,H_2SO_3,C_7H_6O + 2H_2O$, composti tutti cristallizzati, e che abbandonano l'acido solforoso, quando sieno sottoposti ad un dolce calore, trasformandosi in diamine.

Digitized by Google

Per maggiormente generalizzare l' azione dei bisolfiti delle basi organiche con le aldeidi, presi a studiare una base appartenente ad un gruppo della serie aromatica differente da quelli sino a qui studiati, cioè la naftilamina.

BISOLFITO DI NAFTILAMINA

Facendo gorgogliare una corrente di gas solforoso nell'acqua, che tiene in sospensione della naftilamina questa lentamente (aiutando la reazione con leggiero calore, ed agitando spesso) si combina all'acido, ed il sale che si forma disciogliesi nell'acqua satura di gas solforoso colorandola in giallo-rossastro; il liquido lasciato raffreddare abbandona il bisolfito di naftilamina che cristallizza in forma di rose bianche con riflessi madreperlacei.

Alla luce questo sale, non si colora tanto facilmente quanto gli altri composti di tal base, nè si decompone se si conserva nella soluzione satura di gas solforoso, quando però ne venga tolto ed asciugato rapidamente, abbandona il gas solforoso e riducesi in naftilamina pura.

Approfittando della instabilità di questo bisolfito potrebbesi avere un modo assai facile per ottenere la base pura e bianca.

BISOLFITO DI NAFTILAMINA ED ALDEIDI

Allorchè si versa in una soluzione acquosa e calda di bisolfito di naftilamina, dell'aldeide benzoica, si ottiene subito un intorbidamento del liquido, e sul raffreddarsi formansi dei piccoli cristalli bianchi a forma di ramoscelli, che posti asciutti, in un vaso ben chiuso si possono mantenere per lungo tempo senza che sensibilmente si alterino: sono solubili nelll'alcool, insolubili nell' etere e nell'acqua.

I resultati delle analisi fatte sopra questo composto sono i seguenti:

I. gr.0,221 di sostanza hanno dato gr.0,102 d' acqua e gr.0,495 d'anidride carbonica.

II. gr.0,181 di sost. hanno dato gr.0,089 d' acqua e gr.0,411 d'anidride carbonica.

III. gr.0,306 di sost. hanno dato gr.0,141 d' acqua e gr.0,690 d'anidride carbonica.

IV. gr.0,814 di sost. hanno dato gr.0,607 di solfato baritico.

Digitized by Google

V. gr.0,485 di sost. hanno dato gr.0,344 di solfato baritico (1).

	Esperienza					Teoria
	I	II	III	IV	V	
17C=204	61,08	61,9	61,47			61,63
17H= 17	5,12	5,4	5,1			5,13
S= 32				10,2	9,7	9,66
Az= 14						4,27
4O= 64						19,33
331						100,0

questi numeri conducono alla formula $C_{10}H_9N,H_2SO_3,C_7H_6O$ del benzoilbisolfito di naftilamina.

Se il benzoilbisolfito di naftilamina si sottopone ad un dolce calore, perde tutto l'acido solforoso e si ottiene un composto resinoso facilmente fusibile, molto solubile nell'etere assai nell'alcool assoluto, niente nell'acqua: la soluzione eterea trattata con alcool ordinario abbandona tal corpo sotto forma di una polvere biancogiallastra di aspetto cristallino le cui analisi davano i risultati seguenti:

I. gr.0,219 di sostanza diedero gr.0,105 di acqua e gr.0,712 d'anidride carbonica.

II. g.0,158 di sostanza diedero gr.0,084 d' acqua e gr.0,513 di anidride carbonica.

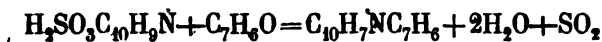
	Esperienza		Teoria
	I	II	
17C=204	88,6	88,6	88,32
13H= 13	5,3	5,9	5,62
N= 14			6,06
231			100,00

la formola che rappresenta questo composto sarà $C_{10}H_7N.C_7H_6$, e

(1) Il metodo tenuto per questa determinazione fu quello di Carius, ossidando la sostanza con acido nitrico in tubi chiusi. L'ossidazione richiede molto tempo ed una temp. di circa 150° affinchè sia completa: la ricerca di solfo N. IV fu eseguita impiegando il metodo tenuto dallo Schiff, la decomposizione cioè coll'ammoniaca, esso però dà un eccesso di 1 a 2 0/0 di acido solforoso come il sudetto fa rimarcare in una nota nella sua memoria: Nuova serie di basi organiche.

Digitized by Google

la reazione dalla quale ha origine potrà rappresentarsi con la seguente equazione:

$$H_2SO_3C_{10}H_9N+C_7H_6O=C_{10}H_7NC_7H_6+2H_2O+SO_2$$

Non si combina nè cogli acidi nè col cloruro platinico.

Si hanno composti analoghi a quelli ottenuti con l'aldeide benzoica, quando si facciano reagire col bisolfito le aldeidi cuminica, cinnamica, salicilica ed anisica. Tutti questi composti cristallizzano.

Non succede però lo stesso impiegando le aldeidi della serie grassa. L' aldeide acetica vi agisce sì energicamente che formasi della resina d'aldeide: la butirrica la valeriaca l'enantica pure vi agiscono e formano col bisolfito, non un composto cristallizzato come nel caso delle aldeidi aromatiche, ma uno resinoso, di color rosso granato, che in principio è liquido ed in seguito si solidifica in una massa cristallina molto friabile.

Questi corpi sono solubili nell'etere e nell'alcool assoluto, insolubile nell'acqua.

Le analisi del composto ottenuto con l' aldeide enantica ed il bisolfito di naftilamina, del quale mi sono particolarmente occupato, hanno dato resultati approssimativi come vedesi dal seguente quadro.

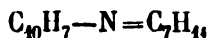
I. gr.0,335 di sostanza diedero gr.0,276 d'acqua e gr.1,017 d'anidride carbonica.

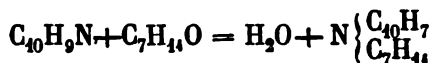
II. gr.0,275 di sostanza diedero gr.0,224 d'acqua e gr.0,839 d'anidre carbonica.

	Esperienza I.	*Esperienza* II.	*Teoria*
17C=204	82,79	83,2	85,37
21H= 21	9,1	8,8	8,79
Az = 14			5,86
239			100,0

La inesattezza dei resultati è dovuta ad una piccola quantità di un composto solforato rimasto impigliato nella massa, essi però provano sufficientemente quale sia la composizione del corpo, e quale formula debba assegnarglisi; questa sarà

$$C_{10}H_7-N=C_7H_{14}$$

Digitized by Google

in conferma di ciò citerò il fatto che « una soluzione di naftilamina nell'etere anidro posta in contatto con dell' aldeide enantica vi si combina eliminando una quantità assai notevole d'acqua e formando un corpo resinoso semiliquido di color bruno » la reazione è analoga a quella che succede fra l'anilina e le varie aldeidi e può esprimersi colla equazione:

$$C_{10}H_9N + C_7H_{14}O = H_2O + N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_7H_{14}\end{matrix}\right.$$

questo composto non possiede proprietà basiche.

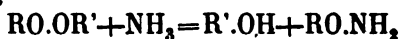
L'acetonio pare che non abbia azione sopra il bisolfito di naftilamina. Il bisolfito di cinconina *non mi dava* composto aldeidico ed il Prof. Schiff mi autorizza di aggiungere, che anche i bisolfiti di altri alcaloidi naturali gli davano parimente un resultato negativo.

Dal laboratorio di Chimica dell'Istituto superiore di Firenze.

Azione delle amidi sui fenoli

del Dr. ICILIO GUARESCHI.

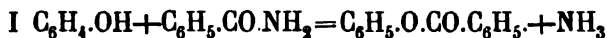
Si sa da lungo tempo che gli eteri composti per l'azione dell'ammoniaca danno origine ad un amide e ad un alcoole:

$$RO.OR' + NH_3 = R'.OH + RO.NH_2$$

Non abbiamo però esperimenti che si riferiscano a reazioni inverse cioè a quelle delle amidi gli alcooli o pei fenoli. Solamente conosciamo alcune esperienze intorno l' aziono dell' urea : Bunge (*Bulletin de la Socié. chim*. Paris 1870, t. XIII pag. 237) scaldando il nitrato d'urea coll'alcole etilico ottenne l'uretana; Hoffman (*Berichte der deut. chem. Gesell. zu Berlin* 1871 p. 267 *Gazzetta chim. ital.* 1871, p. 197-198) fece agire l'urea sugli alcooli etilico ed amilico, col primo ottenne l'*uretana*, col secondo l'*allofanato d'amile*; finalmente Baeyer (*Annalen der chem*. t. 131 , p. 252) scaldando l' urea col fenolo osservò la formazione di *biuret*. L' urea , nella quale si ammettono $2NH_2$ uniti ad un medesimo atomo di car-

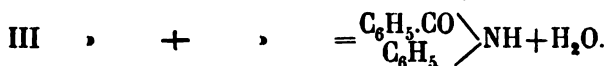
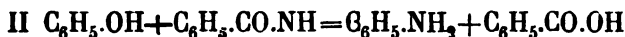
Digitized by Google

bonio, si comporta, in molte reazioni, non similmente alle altre amidi nelle quali si ammette che per ogni CO vi stia congiunte un solo NH_2.

Dietro queste considerazioni ho voluto, per ora, verificare se nell'azione delle amidi sui fenoli si compie la reazione inversa a quella dell' ammoniaca sugli eteri dei fenoli cioè se ha luogo la reazione seguente, prendendo ad esempio il fenol e la benzamide:

$$\text{I}\quad C_6H_4.OH + C_6H_5.CO.NH_2 = C_6H_5.O.CO.C_6H_5. + NH_3$$

I fenoli e le amidi potrebbero però reagire in altro senso come si scorge dalle equazioni seguenti:

$$\text{II}\quad C_6H_5.OH + C_6H_5.CO.NH = C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.CO.OH$$

$$\text{III}\quad \text{»} + \text{»} = \begin{matrix} C_6H_5.CO \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big> NH + H_2O.$$

La prima fu completamente confermata dall'esperienza.

Per procurarmi la benzamide occorrente in queste ed in altre esperienze che esporrò in seguito, ho trovato assai conveniente un metodo indicato da Kékulé (*Berichte der deut. chem.* 1873 p. 112 e *Gazzetta chim.* 1878, p. 207) cioè riscaldamento del solfocianato d'ammonio con acido benzòico.

In ogni operazione impiegai 100 gr. d' acido benzoico e 62 gr. di solfocianato ammonico ben essiccati e scaldai la miscela a 150-170° per 5 a 7 ore; dopo, per varie cristallizzazioni ottenevo la benzamide purissima in quantità di 65 % dell'acido benzoico impiegato. Dalle acque madri si ricupera circa la metà dell'acido benzoico non trasformato.

Per punto di fusione della benzamide ho trovato 125° e non 115° come indicano molti autori.

Benzamide e fenolo. 18 gr. di fenolo e 24 gr. di benzamile si fecero bollire a ricadere per 28 ore circa, sino a che cioè, cessasse quasi lo sviluppo d'ammoniaca. Dopo raffreddamento lavai il prodotto con acqua calda per togliere la benzamide inalterata (che era pochissima) indi con potassa diluita per separare l' eccesso di fenolo e di nuovo lavai con acqua. Quando aggiunsi l'acqua fredda il liquido si rapprese in una massa cristallina che ricristallizzai varie volte dall'alcoole assoluto e scolorai con carbone animale. Ottenni 14 gr. di questa sostanza.

Digitized by Google

Questo corpo possiede tutti i caratteri indicati per il benzoato di fenile già studiato da Gerhardt e da altri chimici. Fonde a 68-69° ed ho osservato che può restar liquido sino a 25°.

Anche le analisi fatte non lasciano alcun dubbio intorno la natura di questa sostanza:

	Trovato			
C	78,04	78,14	78,35	78,37
H	5,29	5,36	5.1	5,14
O	16,67	16,50	16,55	16,49
	100,00	100,00	100,00	100,00

mentre per la formola $C_6H_5.O.CO\ C_6H_5$ si calcola:

C	78,78
H	5,05
O	16,17
	100,00

Esso distilla inalterato ed il suo punto d' ebollizione, che non era ancora determinato, l'ho trovato = 314° (corretto) a pressione ordinaria.

Questo bellissimo composto l'ottenni in grossi prismi romboidali lunghi più di 2cm; il miglior modo d'ottenerli si è di sciogliare il benzoato di fenile in una miscela d' alcoole ed etere anidri ed abbandonare lo sciolto all'evaporazione spontanea.

Quali prodotti secondarii di questa reazione ho trovato una piccola quantità di benzonitrile e poco acido benzoico riconosciuto, oltre agli altri caratteri, pel punto di fusione = 121°.

Acetamide e fenolo. 15 gr. d' acetamide furono fatti bollire a ricadere con 24 gr. di fenolo sino a che quasi completamente cessasse lo sviluppo d' ammoniaca. Per distillazione del prodotto ricavai un liquido bollente a 190-194° che presentava tutti i caratteri dell'*acetato di fenile* $C_6H_5.O.C_2H_3O$.

Un poco d'acetamide e di fenolo restano inalterati e passano mescolati all'acetato di fenile.

Ho voluto esaminare anche l'azione delle amidi su dei composti contenente un ossidrile fenico ed il gruppo etereo CO.OR.

Digitized by Google

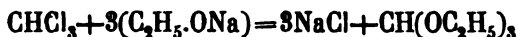
Benzamide e salicilato di metile. Analogamente alle reazioni precedenti, si dovrebbe ottenere, in questo caso, il *benzoilsalicilato di metile* di Gerhardt, e ammoniaca. Ma invece la reazione è assai complicata e tra gli altri prodotti trovai grande quantità di benzoato di fenile ed una sostanza cristallina, azotata, fusibile a 254-256°, insolubile nell'acqua, pochissimo nell' alcoole ed etere, solubile nel cloroformio

Ora sono occuppato nello studio più completo di questa reazione e di altre simili.

Azione del cloroformio sul fenato potassico;

del Dr. J. GUARESCHI

Il metanetriossietilico $CH\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$ (etere ortoformico, formiato trietilico di Kay) si forma per l'azione del cloroformio sull'etilato sodico:

$$CHCl_3+3(C_2H_5.ONa)=3NaCl+CH(OC_2H_5)_3$$

Nella serie aromatica non si conosce nessun composto contenente un gruppo trivalente idrocarburato (*metenile* CH''', *propenile* C_3H_5 ecc.) che congiunga tre residui di un fenolo. Ho voluto perciò tentare d'ottenere il *metanetriossifenilico* o *metenilfenol* $CH\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{cases}$ ed a questo scopo ho fatto reagire il cloroformio pel fenato potassico, preparato col metodo ordinario e ben essiccato. Non ho però conseguito il risultato desiderato.

gr.100 di fenato, sciolto nell'alcoole, furono fatti bollire in apparecchio a ricadere per 4 a 5 ore con 50 gr. di cloroformio. Si separò molto cloruro di potassio ed il liquido dopo filtrazione, estrazione con etere ecc., mi fornì del fenol purissimo.

Operai in altri modi differenti ma sempre con risultato negativo.

Probabilmente l'alcali del fenato trasforma il cloroformio in cloruro di potassio e formiato potassico come avviene colla potassa caustica.

Digitized by Google

Però ho avuto occasione di trovare una reazione assai sensibile per scoprire il fenolo; basta evaporare a secco la soluzione di fenolo a cui s'è aggiunto della potassa e sul residuo, ancora caldo, versare del cloroformio, perchè si sviluppi immediatamente un magnineo coloramento rosso-porporino. La potassa non dev'essere in eccesso e la temperatura non molto elevata. Questa reazione è abbastanza sensibile ancora a 0,1 di milligr. di fenolo.

Il colore è dovuto probabilmente ad acido rosolico e che si formi questo per l'azione del cloroformio sul fenato non è forse cosa nuova giacchè sappiamo che il jodoformio, l'acido formico ecc. coi fenati danno acido rosolico; però il modo indicato per scoprire il fenolo può in qualche caso non essere senza utilità.

Crump (Bulletin de la Soc. chim. de Paris 1870, t. XIII, p. 92) ha osservato che mettendo in una soluzione di fenolo nel cloroformio, della potassa, questa si ricopre d'uno strato rossastro. Egli ottene delle materie nerastre che non esaminò.

Intorno alla sintesi della coniina;

di UGO SCHIFF

(Estratto dagli annali di Chim. e farm. Vol. 166 p. 88)
con aggiunte dell'autore

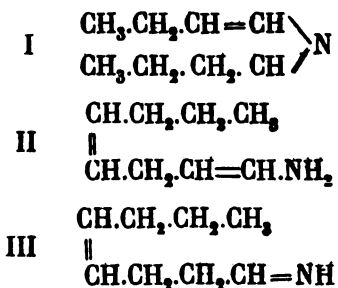
Nella prima memoria inserita in questa Gazzetta vol. 1° p. 46, fu fatto conoscere una base $C_8H_{15}N$ che si ottenne, per eliminazione d'acqua, dalla dibutirraldina. Questa base possiede la composizione e le proprietà principali della coniina naturale e più specialmente l'azione fisiologica caratteristica di questa.

La piccola quantità di materiale disponibile non permise di approfondire l'argomento e vedere se questa base veramente era identica alla coniina naturale oppure se le lievi differenze osservate in certe reazioni dipendevano da una isomeria. Grünsweig (Annalen der Chem. 162, 217) ha dimostrato in questo frattempo che la coniina naturale dà acido butirrico normale per ossidazione e quindi un isomeria dipendente dai residui aldeidici è esclusa. Ma i residui dell'aldeide butirrica normale possono esser legati in modo diverso per l'azoto e nella citata memoria sono discusse

le tre seguenti formole per le tre coniine derivanti dall' aldeide butirrica normale:

$$\text{I} \quad \begin{matrix} CH_3.CH_2.CH{=}CH \\ CH_3.CH_2.CH_2.CH \end{matrix} \Big\rangle N$$

$$\text{II} \quad \begin{matrix} CH.CH_2.CH_2.CH_3 \\ \| \\ CH.CH_2.CH{=}CH.NH_2 \end{matrix}$$

$$\text{III} \quad \begin{matrix} CH.CH_2.CH_2.CH_3 \\ \| \\ CH.CH_2.CH_2.CH{=}NH \end{matrix}$$

La formola III è probabilmente quella della coniina di Wetheim per la quale è stata provata la presenza di un'atomo d'idrogeno sostituibile.

gr:300 di aldeide butirrica normale, preparata col metodo indicato, furono lasciati in contatto con ammoniaca alcoolica per tre a quattro mesi e quindi soprascaldati per più ore. Il prodotto fu distillato in una corrente di vapore acquoso. Si ottenero così 24 gr. di conina grezza bollente a 160-175°. Questa divisa per frazionamento in tre porzioni e sottoposta all'analisi diede risultati concordantissimi.

Le reazioni chimiche della coniina artificiale sono in generale le stesse che per la naturale e a ciò che fu detto nella precedente memoria si può aggiungere quanto segue:

La base artificiale, coi cloruri d'oro, di mercurio, di platino, di stagno e di ferro, col joduro di potassio jodurato, col solfato di rame, col nitrato d'argento, coll'acido picrico, coll'acido tannico e col fosfomolibdato d'ammonio si comporta come la coniina naturale; le lievi differenze che si osservano, anche prima, col nitrato d'argento, col cloruro d'oro e coll'acido cloridrico furono di nuovo confermate e queste differenze essendo costanti non può credersi che siano dovute a impurezze della sostanza.

Furono esaminate anche le proprietà fisiche delle due basi e si trovarono lievissime differenze:

1° Riguardo alla *densità* si ebbero i valori seguenti:

	Base naturale	*Base artificiale*
a 0°	0,886	0,913
» 15°	0,873	0,899
» 20°	0,811	0,842

Digitized by Google

2° Determinato il *coefficiente di dilatazione* col dilatometro di Kopp si trovò:

1 vol. a 0° della base artificiale si dilata a 1,084 a 90°, mentre 1 vol. a 0° della base naturale si dilata a 1,091 a 90°. Dunque la base naturale tra 0° e 90° è un poco più dilatabile.

3° La base artificiale non ha azione sulla luce polarizzata mentre la base naturale devia a sinistra di 15°,6 per 100mm. e pel raggio giallo

4° Le due basi sono egualmente solubili nell'alcoole e nell'etere e presentano lievi differenze riguardo la solubilità nell'acqua.

Il *punto d'ebollizione* della base artificiale è 168-170° (corretto), mentre la coniina naturale distillata in una corrente d' idrogeno bolle a 168°. Blyth però trovò 168-171° e Werthein indica 163°,5 a 739mm. che corretto si riduce a 168°. Quasi nessuna differenza si osserva dunque nel punto d'ebollizione.

Il prof. Maurizio Schiff ne studiò l'azione fisiologica sopra cani, gatti, uccelli e rane e trovò che agisce sul sistema nervoso come la base naturale; grossi animali ai quali si diede una piccola quantità di coniina artificiale sotto la cute dopo alcuni minuti manifestavano i caratteri dell'avvelenamento della coniina naturale.

Tanto la coniina naturale quanto l'artificiale si sciolgono nel joduro d'etile; colla prima si forma il jodidrato d'etilconina di Kékulé e Planta dal quale la potassa ne separa l'etilconina e questa per l' azione del joduro d' etile si trasforma in un ammonio non decomponibile dalla potassa ; colla base artificiale invece si ottiene in prima reazione il joduro d'un ammonio la cui soluzione dà coll'ossido d'argento l'idrato d'etilconina.

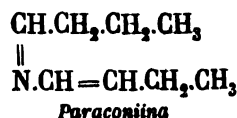
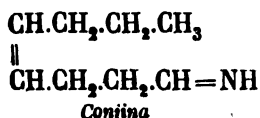
Mentre la coniina naturale si scioglie nelll'aldeide enantilica con sviluppo di calore e separazione d' acqua la base artificiale invece vi si scioglie senza separazione d'acqua e sviluppo di calore.

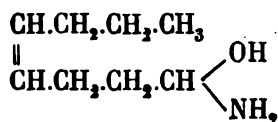
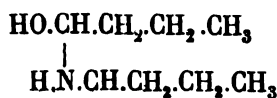
Queste due ultime reazioni dimostrano che nella coniina artificiale o *paraconiina* non si contiene idrogeno sostituibile.

La grande simiglianza di queste due basi si spiega osservando che tutte due contengono gli stessi residui d'aldeidi butirrica normale e che questi sono legati in modo diverso all'azoto, come indicano le formole seguenti.

$$\begin{array}{l} CH.CH_2.CH_2.CH_3 \\ \| \\ CH.CH_2.CH_2.CH{=}NH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH.CH_2.CH_2.CH_3 \\ \| \\ N.CH{=}CH.CH_2.CH_3 \end{array}$$

Coniina — *Paraconiina*

Digitized by Google

L'isomeria poi della conidrina colla dibutirraldina trova spiegazione nelle formole:

$$\begin{array}{l} CH.CH_2.CH_2.CH_3 \\ \| \\ CH.CH_2.CH_2.CH\left\langle\begin{array}{l} OH \\ NH_2 \end{array}\right. \end{array} \qquad \begin{array}{l} HO.CH.CH_2.CH_2.CH_3 \\ \quad | \\ H.N.CH.CH_2.CH_2.CH_3 \end{array}$$

Conidrina — *Dibutirraldina*

La soluzione dell'idrato d'etilparaconiina ha sapore amaro e forte reazione alcalina come le soluzioni di potassa. Il suo cloridrato dà col $PtCl_4$ un cloroplatinato giallo cristallizzato, le cui analisi corrispondono alla formola: $2N\left\{\begin{array}{l} C_8H_{15} \\ C_2H_5, 2HClPtCl_4 \end{array}\right.$. Questo cloroplatinato è solubile nell'acqua e la sua soluzione, quando s'evapora, sviluppa odore d'acido butirrico.

Dal liquido primitivo separata la coniina grezza (160-175°) si ottennero altre porzioni bollenti a 180-196° e 195°-205° che sottoposte a distillazioni frazionate fornirono ancora della paraconina. Una parte bollente a 210-220° diede all'analisi:

$$\begin{array}{l} C = 81,60 \\ H = 11,67 \end{array}$$

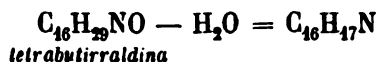
e un cloroplatinato con 22,6 — 22,7 % di Platino.

Questa porzione contiene della ***paradiconiina*** $C_{16}H_{27}N$ per la quale si calcola:

$$\begin{array}{l} C = 82,4 \\ H = 11,6 \end{array}$$

e Pt = 22,6 %

Essa si forma secondo l'equazione:

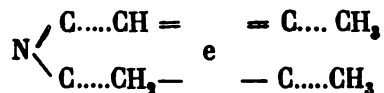
$$\underset{\textit{tetrabutirraldina}}{C_{16}H_{29}NO} - H_2O = C_{16}H_{17}N$$

La paradiconiina è un liquido oleoso di d = 0,915 a 15°, poco solubile nell'acqua, di sapore bruciante; la sua soluzione è alcalina e precipita con molti sali metallici; col joduro d'etile dà un joduro d'un ammonio il cui idrato ha proprieta alcaline; non reagisce coll'enantole, il che vuol dire che non contiene idrogeno sostituibile.

Digitized by Google

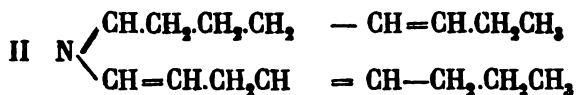
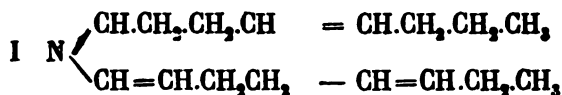
La paradiconiina si forma direttamente dalla paraconina se questa si scalda a 200-210° in tubi chiusi.

$$2C_8H_{15}N - NH_3 = C_{16}H_{27}N$$

La paradiconiina contiene quattro residui di aldeide butirrica normale e derivandola dalla paraconiina se ne può dedurre che l'azoto in essa contenuto è unito a soli due atomi di carbonio, e di più non contenendo idrogeno sostituibile, deve appartenere al tipo $N\begin{matrix}\diagup C.....\\ \diagdown C.....;\end{matrix}$ ma in diverse maniere le cutene dei due atomi di carbonio d'una molecola di paraconiina possono congiungersi con due atomi di carbonio d'un altra molecola di paraconiina. Possiamo quindi interpretate nel modo seguente la sua formazione: l'azoto d'una molecola di paraconiina si unisce con H_2, derivanti dai due metili, di un'altra molecola di paraconina ed esce allo stato d'ammoniaca, i due residui quindi:

$$N\begin{matrix}\diagup C.....CH = \\ \diagdown C.....CH_2-\end{matrix} \quad e \quad \begin{matrix}= C.... CH_2 \\ - C.....CH_3\end{matrix}$$

si possono congiungere nelle due maniere seguenti:

$$\text{I} \quad N\begin{matrix}\diagup CH.CH_2.CH_2.CH \quad = CH.CH_2.CH_2.CH_3 \\ \diagdown CH{=}CH.CH_2CH_2 \quad - CH{=}CH.CH_2.CH_3\end{matrix}$$

$$\text{II} \quad N\begin{matrix}\diagup CH.CH_2.CH_2.CH_2 \quad - CH{=}CH.CH_2CH_2 \\ \diagdown CH{=}CH.CH_2CH \quad = CH{-}CH_2.CH_2CH_3\end{matrix}$$

La paradiconiina ottenuta direttamente dalla paraconiina e quella preparata dalla butirraldeide sono probabilmente identiche ma però non è dimostrata la loro identità.

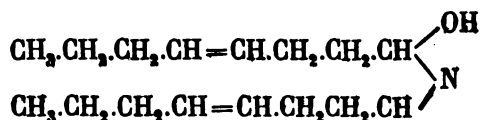
Ma una terza formola può ammettersi se si considera la paradiconiina come derivante dalla dibutirraldeide.

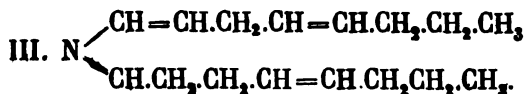
Una molecola d'ammonialdeide dibutirrica:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH{=}CH.CH_2.CH_2.CH<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$$

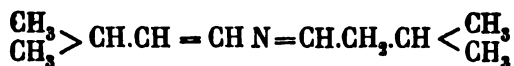
Digitized by Google

agendo su una molecola di butirraldeide, con eliminazione d'acqua, darebbe la *tetrabutirraldina* colla formola:

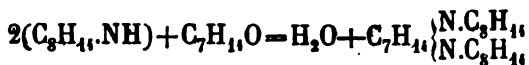
$$\begin{matrix} & & OH \\ CH_3.CH_2.CH_2.CH=CH.CH_2.CH_2.CH & < & \\ & & > N \\ CH_3.CH_2.CH_2.CH=CH.CH_2CH_2.CH & / & \end{matrix}$$

dalla quale poi per eliminazione d'acqua si può derivare una terza formola per la pasadicanina.

$$\text{III.}\ N \begin{cases} CH=CH.CH_2.CH=CH.CH_2.CH_2.CH_3 \\ CH.CH_2.CH_2.CH=CH.CH_2CH_2.CH_3. \end{cases}$$

La paradiconiina è un potente veleno ed un cane di grossa taglia al quale se ne injettò nella vena giagulare circa $^1/_2$ cent. cubo, morì dopo $^1/_4$ d'ora sotto forti contrazioni tetaniche.

Altre aldeidi senza dubbio forniscono delle basi simili alla coniina e già Ljubavin (Bericte der deut. chem. zu Berlin 4, p. 976) ne preparò una $C_{10}H_{19}N$, in modo simile alla paraconiina, dalla valeraldeide. La formola di questa base sarà con grande probabilità:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH.CH=CH\ N=CH.CH_2.CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Sarebbe importante lo studio fisiologico della valerilconiina e l'esame della coniina derivante dall' aldeide valerica otticamente attiva.

La reazione fra l'aldeide enantilica e la coniina è la seguente:

$$2(C_8H_{14}.NH)+C_7H_{14}O=H_2O+C_7H_{14}\begin{cases} N.C_8H_{14} \\ N.C_8H_{14} \end{cases}$$

Il prodotto è un olio senza proprietà notevoli. Più apprezzabili sono i derivati butirrico ed etildeniico; un isomero di quest'ultimo si forma col bromuro d'etilene già a temperatura ordinaria.

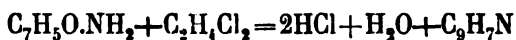
Se si scalda a 200° la coniina naturale, gran parte rimane inalterata, ma una porzione si decompne in ammoniaca e in un composto basico condensato che forse è un isomero della paradiconiina.

La nicotina, chinolina e piperidina sono senza dubbio, basi simili alla coniina; la piperidina contenendo idrogeno sostituibile ha più stretto rapporto colla coniina. La chinolina invece ha più si-

Digitized by Google

miglianza colla paraconiina, volendo ammettere per la chinolina una costituzione simile a quest'ultima cioè che contenga due residui di aldeidi legati per l' azoto e considerando che contiene molto carbonio in rapporto all'idrogeno, vi si potrebbe ammettere come uno dei suoi costituenti, un residuo di benzaldeide o di furfurol. A questo scopo si fecero le prove seguenti:

1° Scaldando a 200° in tubi chiusi la benzamide con cloruro d'etilidene:

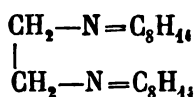
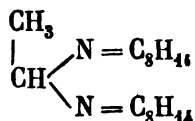
$$C_7H_5O.NH_2+C_2H_4Cl_2=2HCl+H_2O+C_9H_7N$$

si ha separaziane d'acqua e sviluppo d'HCl ma, scoppiati i tubi, non si osservò altro che un intenso odore di chinolina.

2° Se si scalda a 150-190° la benzamide coll'aldeide, si elimina dell'acqua ed il contenuto dei tubi ha odore di chinolina; l'acido cloridrico vi indica solo una piccolissima quantità d'un prodotto basico.

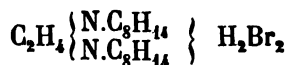
3° Coll'acetamide e benzaldeide a 200° si ottiene un composto $C_7H_6\left\{\begin{matrix}NH.C_2H_3O\\NH.C_2H_3O\end{matrix}\right.$ cristallizzato in lunghi aghi.

4° Coll'ammonialdeide ed acido benzoico a 220° e coll' ammonialdeide e furfurol a 200° si ebbero egualmente risultati negativi.

L'azione della coniina naturale sul bromuro d' etilene da una parte e sull'aldeide acetica dell'altra, deve condurre a due composti basici, a cui spettano le formole:

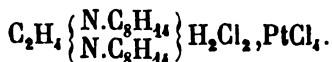
$$\begin{matrix}CH_2-N=C_8H_{14}\\|\\CH_2-N=C_8H_{14}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}CH_3\\|\\CH\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\diagup N=C_8H_{14}\\ \\ \diagdown N=C_8H_{14}\end{matrix}$$

Composto etilenico — *Composto aldeidico*

Una soluzione di bromuro d'etilene in una quantità di coniina un poco maggiore della teorica si rappiglia dopo qualche giorno in una massa di prismi incolori del bromuro:

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}N.C_8H_{14}\\N.C_8H_{14}\end{matrix}\right\} H_2Br_2$$

I cristalli sono molto solubili nell'acqua e si sublimano in parte senza alterazione. Trattati colla potassa piuttosto concentrata, essi

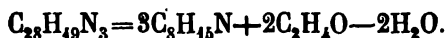
Digitized by Google

danno la base libera in forma di un olio dell'odore della coniina poco solubile nell' acqua. La soluzione ha reazione alcalina. Alla pressione ordinaria la base non può essere distillata; essa si decompone verso 220° e tra i prodotti di decomposizione si trova una grande quantità di coniina. L'etilenoconiina dà coll'acido cloridrico un cloridrato cristallino e molto solubile. Quest'ultimo dà col cloruro platinico un cloroplatinato giallo cristallino, la cui analisi conduce alla formula:

$$C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} N.C_8H_{14} \\ N.C_8H_{14} \end{matrix} \right\} H_2Cl_2, PtCl_4.$$

L'aldeide aggiunta alla coniina a temperatura ordinaria vi agisce con grande energia; la massa si scalda e s'intorbida subito per causa di eliminazione di acqua. È da notarsi in primo luogo che questa reazione dà nascimento ad una grande quantità di resina d'aldeide.

Dal prodotto della reazione si eliminano le sostanze volatili con una corrente di vapore acqueo, e si estrae poi la parte basica mediante alcool allungato d' acqua ed acidulato di acido cloridrico. La parte non solubile costituisce la resinà d'aldeide. Essa si scioglie nell'alcool ordinario, e si precipita coll'acqua in forma di una polvere di un bel colore giallo canarino.

La parte basica precipitata coll'ammoniaca, è parimente una sostanza gialla non cristallina e di proprietà basiche molto deboli. La precipitazione frazionata della soluzione cloridrica col cloruro platinico insegna, che, oltre alla base aldeidica sopra indicata, deve essersi formata ancora un'altra più ricca di carbonio e corrispondente probabilmente alla formula:

$$C_{28}H_{49}N_3 = 3C_8H_{15}N + 2C_2H_4O - 2H_2O.$$

L'esame di queste basi non è ancora terminato.

L. COSTA SAYA — Ricerche analitiche intorno ad un'acqua solfurea nel bacino di carenaggio di Messina.

Egli è lungo tempo che s' intraprese sul braccio di terra che cinge da oriente il porto di Messina, l'opera di un vasto bacino di carenaggio; ma l' attuazione fu ritardata da una quantità d'acqua, che, infiltrandosi per le pareti del bacino, si scaricava con grossi getti nel recinto di esso.

Digitized by Google

Fra gli altri getti eravene uno che emanava un forte odore di acido solfidrico: questo come il più caratteristico fu analizzato.

L'acqua era meno calda (18° c.) dell'ambiente (25° c.); appena attinta limpida e di color gialliccio, ma durando s'intorbidava; di sapore intensamente salso.

a) L'acqua di calce non vi ha prodotto intorbidamento; assenza di acido carbonico.

b) L'acetato di piombo ha mostrato la presenza dell'idrogeno solforato tanto allo stato libero, che in combinazione.

c) Gli acidi tannico e gallico non dimostrano la presenza del ferro, se non dopo di averla molto concentrata.

d) Coll'ebollizione non si produsse alcun precipitato.

e) Continuando poi l'analisi qualitativa, si rinvennero gli acidi solforico, cloridrico, bromidrico, carbonico, silicico, ed inoltre il manganese, la calce, la magnesia, la potassa e la soda, non che delle sostanze organiche.

Analisi quantitativa

a) Peso specifico a 27° c. 1,0274

b) Residuo solido (asciugato a 180°) ricavato da 1000 gr. di acqua gr. 38,9800

Sostanze organiche e perdita	» 1,1708
Sali diversi	gr. 37,8092

Cioè:

(Acido solfidrico 11 cc. in un litro d'acqua)

Cloruro di sodio	28,0000
» di potassio	1,3400
» di calcio	2,4735
» di magnesio	2,4129
Bromuro di magnesio	0,0400
Solfato di soda	1,7730
» di magnesia	1,4301
» di calce	0,3097
Acido carbonico (tracce)	0,0000
Acido silicico	0,0160
Perossido di ferro	0,0075
Ossido salino di manganese	0,0045
	37,8092

c) L'idrogeno solforato si dosò col liquido titolato di jodio sciolto nel ioduro potassico.

d) Il potassio ed il sodio furono ottenuti e pesati allo stato di cloruri.

e) Il cloro ed il bromo furono dosati assieme. Dalla diminuzione del peso del miscuglio trattato con una corrente di cloro, si dedusse la quantità del bromo. E nota la quantità di quest'ultimo, si determinò per differenza il vero peso del cloro.

f) La calce fu precipitata allo stato d'ossalato.

g) Il filtrato di quest'ultimo servì a constatare la magnesia col fosfato sodico.

h) Siccome il residuo è costituito in gran parte di solfati e cloruri alcalini ed alcalino terrosi, i quali non permettono di scacciare completamente col riscaldamento, non eccedente i 100°, l'acido cloridrico o nitrico aggiunto per dosare la silice e trasformarla allo stato insolubile; così l'autore ha separato dall'acqua acidulata con acido cloridrico, l'acido solforico col cloruro di bario, e nel filtrato coll'aggiunta di carbo-

Digitized by Google

nato ammonico ha precipitato la silice, non che la calce, la magnesia ed il ferro esistenti nell'acqua da analizzarsi.

i) Fatta la separazione della silice, nel liquido acido ha dosato il ferro ed il manganese.

L'autore, passando a considerare l'origine di quest'acqua, trova una grandissima somiglianza fra le sostanze disciolte in essa, con quelle che si trovano nelle acque del mare analizzate da Usiglio. Ciò risulta dal seguente prospetto:

Sali contenuti in 1000 grammi di acqua salsa

	Bacino	*Mediterraneo*
Cloruro di sodio	gr.28,0000	gr.29,424
» di potassio	» 1,3400	» 0,505
» di calcio	» 2,4735	» 0,000
» di magnesio	» 2,4129	» 3,219
Bromuro di magnesio	» 0,0400	» 0,000
» di sodio	» 0,0000	» 0,556
Solfato di soda	» 1,7750	» 0,000
» di magnesia	» 1,4301	» 2,477
» di calce	» 0,3097	» 1,357
Perossido di ferro	» 0,0075	» 0,003
Ossido salino di manganese	» 0,0045	» 0,000
Silice	» 0,0160	» 0,000
Carbonato di calce	» 0,0000	» 0,114
	gr. 37,8092	gr. 37,655

Confrontando i resultati di queste analisi, si noteranno poche differenze nelle somme dei sali contenuti in un litro delle sudette acque.

Nell'acqua del bacino esiste più calce e meno magnesia che in quella del Mediterraneo. La causa di ciò è dovuta al passaggio dell'acqua in un muro fresco. E siccome trattasi di acqua magnesifera, ed inoltre la calce precipita la magnesia, s'intende bene come l'acqua sgorghi più ricca di sali di calce e meno carica di sali di magnesia. Dippiù essendo il muro anzidetto del bacino costruito con calce grassa e pozzolana manganesifera ricca di perossido di ferro si vede tosto d'onde provenga la silice, il manganese ed il ferro trovati nell'acqua del Bacino. Finalmente l'acido carbonico che può trovarsi nell'acqua del mare, resta fissato sulla calce quando l'acqua suddetta viene in contatto con questa base.

L'idrogeno solforato che si trova solo nell'acqua del Bacino, è dovuto ad una immensa quantità di spoglie di molluschi e di alghe alterate che si trovano nel suolo dove fu scavato il bacino di carenaggio.

I guasti sofferti dalla costruzione idraulica dipendono dalla presenza dell'acido solfidrico nell'acqua; quest'ultimo saturando la calce, la magnesia o il ferro della malta idraulica impedisce o ritarda l'indurimento delle costruzioni idrauliche, che è dovuto in gran parte, all'unione che le dette basi contraggono coll'acido silicico. Però sul proposito mancando esperienze confermative, il danno sulle murature può risultare perchè i sali di magnesia disciolti, (solfato, cloruro ecc.) cedono prontissimamente il loro acido alla calce e così la impediscono di combinarsi con la silice, e di far la presa.

Però questi inconvenienti si potrebbero togliere, ed assicurare la riuscita delle costruzioni idrauliche nelle acque del mare adoperando una malta a presa prontissima. Molte ramificazioni litoidi, bianche, in forma di polipai apparvero sul suolo del bacino. Analizzate esse risultarono costituite di magnesia, in parte carbonata, mista a

minore quantità di calce con traccie di ferro. Questo deposito di magnesia in forma di tubetti si spiega, che, a causa del movimento non interrotto dell'acqua di calce, la magnesia si dispone ad anello sul luogo donde trapela l'acqua sudetta; e l'aumento della magnesia in siffatta guisa, mentre permette all'acqua di calce il suo movimento, produce dei tubicini forati nella loro lunghezza.

In tal modo questi canaletti possono allungarsi indefinitivamente e fintanto che dura il corso dell'acqua di calce che va dall' interno all'esterno della muratura immersa.

G. Mazzara.

SOMMARIO DI GIORNALI

Journal fuer praktische Chemie

1873, t. VII, fasc. 3°

A. Weddige — *Dell'azione del solfidrato potassico sopra i nitrili aromatici*, p. 99-100.

L'A. scaldò per più giorni a b. m. cianuro di benzile $C_6H_5.OH_2CAz$ (ottenuto dal clorobenzile per mezzo del KCAz) con un eccesso di KHS sciolto nell' alcoole, sperando di ottenere il sale potassico dell'acido ditioalfatoluico $C_6H_5CH_2CSSK$. Cessato lo svolgimento dell'AzH_3, distillò il liquido, trattò la massa cristallina bruna che ottenne come residuo, con acqua per separare un pò di cianuro di benzile inalterato. La maggior parte della materia era insolubile nell' acqua, anche a caldo: perciò, lavata con acqua fredda, liberata da un pò d'olio che conteneva per mezzo di una pompa di Bunsen, fu trattata con alcoole e carbone animale, e quindi venne fatta cristallizzare. I cristalli ottenuti mostrarono la composizione dell' amide alfatoluica $C_6H_5.CH_2COAzH_2$, della quale non abbiamo che una breve notizia di Strecker. Quest'amide è poco solubile nell'acqua fredda, si scioglie però nell'acqua bollente, e da essa si depone in tavole sottili e lucenti: è poco solubile nell'etere, solubilissima nell'alcool. Fonde tra 154° e 155°, e bolle inalterata tra 181-184°. Per l'azione della soluzione alcoolica di potassa, si ottiene un acido, che possiede il punto di fusione (76-77°) dell'acido alfatoluico.

Nella soluzione da cui si depone l' amide alfatoluica coll'aggiunta dell' HCl, si separa un acido solforato, che Weddige sta ora esaminando.

Facendo agire KHS con benzonitrile sciolto nell'alcoole l'A. ha ottenuto benzamide.

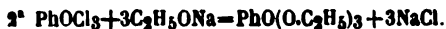
A. Geuther e F. Brakhoff — *Dell' azione di alcuni cloruri sopra l' alcoolato sodico* p. 101-119.

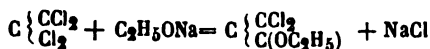
1. *Percloruro di fosforo e alcoolato sodico*. Facendo cadere a poco a poco del percloruro di fosforo nell'alcolato sodico privo d' alcoole, si svolge molto calore, e si produce un gas che brucia con fiamma bordata di verde. Facendo poi scaldare il liquido per lungo tempo a b. m., e poi sottoponendolo a distillazione frazionata, a 100° C. si raccoglie poco alcoole; a 215° C. passa etere fosforico $PO(OC_2H_5)_3$, mentre nella storta rimane alcoolato sodico rimasto inalterato, NaCl ed etilfosfato sodico.

La reazione può compiersi in due fasi:

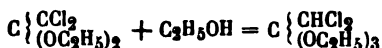
$$1^a \quad PhCl_5 + C_2H_5O.Na = NaCl + C_2H_5Cl + PhOCl_3$$

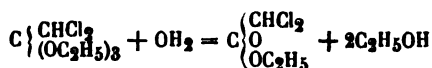
$$2^a \quad PhOCl_3 + 3C_2H_5ONa = PhO(O.C_2H_5)_3 + 3NaCl.$$

Digitized by Google

II. *Etilene perclorato ed alcoolato sodico.* È già noto che per l'azione di queste due sostanze si forma NaCl, etilgliossalato sodico, etere dicloroacetico, e piccola quantità di un olio, bollente a 153°, $C_4H_5Cl_3O$, e di un'altra sostanza oleosa, che bolle a 205° $C_8H_{16}Cl_2O_3$. (Geuther e Fischer). Il primo è tricloro-etilossil-etilene $C\begin{cases}CCl_2\\Cl(O.C_2H_5)\end{cases}$; il secondo eteretrietildicloroacetico $C\begin{cases}CHCl_2\\O(C_2H_5)_3\end{cases}$. Il primo si forma secondo l'equazione seguente, e resulta dalla sostituzione di (OC_2H_5) a Cl:

$$C\begin{cases}CCl_2\\Cl_2\end{cases} + C_2H_5ONa = C\begin{cases}CCl_2\\C(OC_2H_5)\end{cases} + NaCl$$

l'altro è un derivato dell'etane e non può formarsi che per l'azione dell'alcoolato sopra il tricloroetilossiletilene, con produzione intermedia di dicloro-dietilossil-etilene:

$$C\begin{cases}CCl_2\\Cl(OC_2H_5)\end{cases} + C_2H_5ONa = C\begin{cases}CCl_2\\(O.C_2H_5)_2\end{cases} + NaCl$$

$$C\begin{cases}CCl_2\\(OC_2H_5)_2\end{cases} + C_2H_5OH = C\begin{cases}CHCl_2\\(OC_2H_5)_3\end{cases}$$

Dall'etere tribasico per l'azione dell'acqua deriva l'etere dicloroacetico monobasico

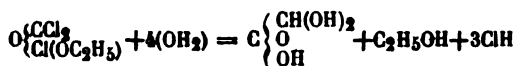
$$C\begin{cases}CHCl_2\\(OC_2H_5)_3\end{cases} + OH_2 = C\begin{cases}CHCl_2\\O\\OC_2H_5\end{cases} + 2C_2H_5OH$$

Quest'etere per l'azione dell'alcoolato sodico dà etere dietilgliossilico $C\begin{cases}CH(OC_2H_5)_2\\O\\OC_2H_5\end{cases}$ il quale alla sua volta per l'azione dell'NaOH si converte in alcoole e dietilgliossalato di sodio $C\begin{cases}CH(O.C_2H_5)_2\\O\\ONa\end{cases}$. Perciò si deve formare tanto maggior quantità di un cloro-etilossil-acetilene quanto più breve è l'azione dell'alcoolato sodico sull'etilene perclorato, e quanto più bassa è la temperatura; ciò che l'autore ha confermato con apposite esperienze.

Da 60 gr. di etilene peclorato furono ottenuti 15 gr. di tricloroetilossiletilene, e 1 gr. di un liquido, che bolliva al di sopra di 160 C, e che era in gran parte etere acetico diclorato tribasico. Si ottenne anche gr. 12,7 di un sale, che aveva la composizione dell'etergliossolato sodico. In fatti il tricloroetilossil-etilene per l'azione dell'alcoolato sodico facilmente si trasforma in etergliossalato alcalino. Facendo agire tricloroetilossiletilene, alcoolato ed alcoole a 100° C per 4 ore in tubi chiusi alla lampada; aggiungendo acqua si separò un olio, che fu agitato con AzH_3, per togliere l'etere monobasico dall'acido dicloroacetico; indi il liquido acquoso, dal quale l'olio si era separato, somministrò colla soprasaturazione per mezzo del CO_2, evaporazione e trattamento con alcoole assoluto etergliossalato di Na.

Conseguentemente per questo modo non si può ottenere molto di cloroetereacetico: che forse si formerà in dose maggiore rovesciando l'operazione, cioè facendo agire tricloroetilossiletilene in eccesso sopra l'alcoolato sodico e l'alcool assoluto.

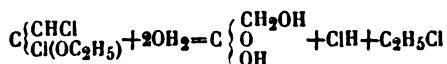
Il tricloroetiossiletilene è dall'acqua a 160° trasformato in acido gliossilico:

$$C\begin{cases}CCl_2\\Cl(OC_2H_5)\end{cases} + 4(OH_2) = C\begin{cases}CH(OH)_2\\O\\OH\end{cases} + C_2H_5OH + 3ClH$$

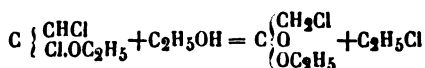
Digitized by Google

III. *Percloretane e alcolato sodico.* 1 peso molecolare di percloretane sciolto nell'etere anidro fu unito a 6 pesi molecolari di alcoolato sodico puro, e la mescolanza venne scaldata a 100° per un'ora. Indi inalzata la temperatura, distillò dell'etere e dell'alcool; a 130° passò del percloretilene (punto di ebollizione 122°) e certamente anco del tricloro-etossiletilene, perchè si ebbero traccie di HCl e di acido ossalico. Ripetendo l'esperimento distillò del percloretane, il quale si fonde a 179°, e non a 160° come trovasi scritto nei trattati.—Nel residuo bruno della distillazione esistevano acetato e etergliossilato sodico, e due prodotti resinosi di natura acida.

IV. *Cloruro di tricloro-etilene ed alcool sodato.* 1. peso molecolare di C_2HCl_5 ottenuto per l'azione del Cl_2 sopra il cloruro d'etilene si sciolse in un volume d'etere e si pose a reagire in tubi con 5 pesi molecolari di alcoolato sodico: si svolse calore, poi cristallizzò NaCl. I tubi furono chiusi e scaldati fino a 120°; ma a questo punto avvenne una esplosione. Ripetuta l'esperienza in una storta si ottenne percloretilene ed alcool.

V. *Cloruro di dicloroetilene ed alcool sodato.* L'azione tra queste due materie è assai viva; si separa NaCl; indi distillando in una corrente d'H passa un prodotto oleoso che bolle tra 124 e 125° e che sembra essere dicloroetossiletilene $C\begin{cases}CHCl\\C(OC_2H_5)\end{cases}$. Questo prodotto rettificato bolle a 128,2° C (corretto); il suo peso specifico è (a+10°)=1,08; è incoloro, ha odore aromatico: l'acqua ed il calore lo scompongono, convertendolo in HCl, cloruro d'etile, ed acido glicolico

$$C\begin{cases}CHCl\\Cl(OC_2H_5)\end{cases}+2OH_2=C\begin{cases}CH_2OH\\O\\OH\end{cases}+ClH+C_2H_5Cl$$

L'alcoolato sodico in eccesso trasforma il dicloroetilene in acido eterglicolico: si forma anche un poco di etere monocloroacetico: ma se l'alcool sodato invece di essere in eccesso, è in piccola quantità formasi acido eterglicolico insieme a cloruro d'etile, HCl ed etere monocloracetico.

E ciò avviene secondo la seguente equazione:

$$C\begin{cases}CHCl\\Cl.OC_2H_5\end{cases}+C_2H_5OH=C\begin{cases}CH_2Cl\\O\\OC_2H_5\end{cases}+C_2H_5Cl$$

VI. *Cloruro di monocloroetilene ed alcool sodato.* Nella reazione di queste due materie si forma dicloretilene, NaCl, e piccole quantità di acido acetico.

VII. *Perclorometane ed alcool sodato.* 1. peso molecolare di tetracloruro di carbonio unito al 2 volte il suo volume di etere anidro, fu posto a reagire con 4 pesi molecolari di alcool sodato e poi si scaldò per 4 ore a b. m. in piccole storte.

Nel refrigerante si condensò etere, un poco di alcool e di perclorometane; nel residuo bruno si trovavano due corpi resinosi, tra cui acido ossalico, e molto acido carbonico.

H. Kolbe — *Sopra la costituzione delle molecole degli elementi chimici*, p. 119-126

Le molecole degli elementi chimici in generale constano per lo meno di due atomi; ma per alcuni di essi è giuocoforza ammettere che diverso sia il numero degli atomi, e diversa la costituzione della molecola. Vi ha chi ammette che quella del carbonio resulti da atomi concatenati a mò di anello, con una parte delle affinivalenze soltanto soddisfatte, precisamente come per i derivati della benzina. Kolbe, che non accetta questo concetto per la benzina, meno ne vuol sentir parlare per il carbonio, e lo condanna come *ipotesi non trovata, ma inventata!* Ciononostante conviene, che supponendo che le molecole possano comprendere in sè stesse più di 2 atomi, anche

Digitized by Google

per uno stesso elemento possono aversi molecole diverse; quindi facilmente si può spiegare il dimorfismo ed il polimorfismo.

Il nostro A. dice che nell'atomo dell'H l'affinità chimica è concentrata in un sol punto, che è *il polo chimico,* e di botto sostituisce alla parola da tutti usata *monovalente*, l'altra un pò ostica di *affinimonopolare*: e procedendo sullo stesso metro vengono avanti gli elementi *dipolari,* e i *pluripolari.* Indi condanna come assolutamente arbitraria l'idea di coloro, che ritengono che la valenza degli elementi sia una proprietà costante, e mette avanti al solito la bivalenza del carbonio nell'ossido di carbonio, ed aggiunge che lo solfo, che è per lo più bivalente, qualche volta è tetravalente, ed anco esavalente, come lo dimostrano le combinazioni trietilsolfiniche, il dietilsolfone $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} \overset{VI}{S}O_2$, l'acido etifsolforico $C_2H_5(\overset{VI}{S}O_2)OH$ ecc. Kolbe appoggiandosi alla composizione degli acidi del jodio, dichiara che se questo alogeno è monovalente verso i metalli, può esercitare, 3, 5 e 7 valenze con altre sostauze elementari. Indi asserisce che la molecola del fosforo ordinario è formato da due atomi di Ph trivalente e l'uno dei quali soddisfa alla valenza dell'altro; e che il fosforo rosso ha le sue molecole composte di atomi pentavalenti. Con la stessa franchezza dice che la molecola delle grafite è costituita da 2 atomi di C divalente = C"C"; quella del cabonio amorfo da 2 atomi tetravalenti $= \overset{IV}{C}\ \overset{IV}{C}$; e quello del diamante da 3 atomi, uno tetravalente, gli altri due divalenti $= \overset{IV}{C}\left\{\begin{matrix}C''\\C''\end{matrix}\right.$ — Procedendo nello stesso modo assegna la formula $\overset{IV}{S}\left\{\begin{matrix}S''\\S''\end{matrix}\right.$ allo zolfo solido, che si ripristina quando $2(SO_2)$ agisce con H_2S; ed ammette, che oltre la conosciuta modificazioni del solfo, altre ne possono esistere rispondenti alla formola $\overset{VI}{S}\ \overset{VI}{S} - \overset{VI}{S}\left\{\begin{matrix}S''\\S''\\S''\end{matrix}\right. - \overset{VI}{S}\left\{\begin{matrix}\overset{IV}{S}\\S''\end{matrix}\right. -$; ed aggiunge che nel cloruro di solfo $\overset{IV}{S}\left\{\begin{matrix}S''\\Cl_2\end{matrix}\right.$ si può sostituire Cl_2 con S" ed avere una molecola di solfo $= \overset{IV}{S}\left\{\begin{matrix}S''\\S''\end{matrix}\right.$ — Infine tocca della chimica costituzione dell'ozono, ma siccome ancora non è ben certo se l'ossigeno sia solamente divalente, oppure anche tetravalente come lo solfo, o fors'anco monovalente; così si limita a dire che la molecola dell'ozono potrebbe essere eguale a $= \overset{IV}{O}\left\{\begin{matrix}O''\\O''\end{matrix}\right.$, oppure $O''\left\{\begin{matrix}O'\\O'\end{matrix}\right.$

H. Laspeyres — *Osservazioni sopra la Maxite e Leadillite di Sardegna.*

Il prof. E. Bertrand (Bull. de la Soc. de Paris p. 17, 1873) ha annunziato di avere rinvenuto la Leadillite nelle vicinanze di Iglesias; ed in seguito ai suoi studj ha creduto di poter stabilire, che le massite di Sardegna invece che una specie distinta, non è che Leadillite alterata, per assorbimento di acqua. Il signor Laspeyres risponde ora che la Maxite (solfocarbonato di piombo idrato) è un minerale trasparente in tutte le sue parti, e non più o meno opaco come quello che descrive il sig. Bertrand, ed è una specie distinta da Leadillite ($3PbCO_3+PbSO_4$).

Dr. Clemente Winkler — *Proposta tecnica per la coniazione di una moneta uniforme in Germania,* p. 132-42.

In Germania è universalmente sentito il bisogno di una moneta uniforme per tutto l'impero, e certamente anche nelle alte sfere a ciò si pensa seriamente. Il Dr. Winkler preoccupandosi del lato tecnico della questione, propone l'alluminio come metallo preferibile a tutti gli altri per la coniazione delle monete; e lo propone per il suo bel colore, per la sua inalterabilità agli agenti esterni e alle sostanze fetide, non

Digitized by Google

che per la sua leggerezza. In oltre crede, che questo metallo debba sostituirsi al rame nelle leghe di argento.

G. Aarland — *Elettrolisi dell'acido citraconico e dell'acido mesaconico*, p. [illegible]

II. *Elettrolisi dell'acido citraconico*. Sottoponendo alla corrente elettrica una soluzione di citraconato di potassio, al polo positivo si raccoglie un gas, che colla soluzione di ossido d'argento nell' ammoniaca dà origine ad un precipitato bianco che è argento allilene C_3H_3Ag.

Il liquido elettrolitico, distillato con acido solforico ha dato piccolissima quantità di acido acrilico; oltre di che conteneva piccola quantità di un acido fisso solubile nell'etere, che poteva forse essere acido mesaconico.

Venne quindi sottoponendo all'elettrolisi l'acido mesaconico preparato col metodo di Swartz, e ne resultò parimente dell'allilene, che venne assorbito dalla soluzione di argento F. SESTINI

Annalen der Chemie und Pharmacie.

Band. CLXVII — f. 1°

O. Jacobsen — *Sull'aria contenuta nell'acqua del mare.*

L'A. ricorda i precedenti poco noti lavori su questo argomento. Gli sperimentatori valendosi di un apparato inventato da Biot studiarono la composizione dell'aria sciolta nell'acqua del mare a varie profondità. I risultati ottenuti furono i seguenti: che la quantità d'aria è maggiore negli strati più profondi, e che l'ossigeno era più abbondante nell'acqua profonda che in quella superficiale. Queste determinazioni furono fatte da Freny. Furono poi eseguite analoghe indagini da Morren (1843 S. Nalo) da Leury, da Aimé (Algeri). Le conclusioni di Aimé però non sono concordanti con quelle dei precedenti esperimentatori. Dopo quelle di Aimè siano ricordate le ricerche di Hayes, di Hunter.

Per quanto riguarda le sue indagini Jacobsen dice prima di tutto di essersi servito dell'apparato di H. A. Meyer per estrarre l'acqua del mare a varie profondità Poi osserva che siccome coi metodi ordinarii impiegati per l'ebollizione dell'acqua del mare non si può eliminare tutto l'acido carbonico che essa contiene egli ha dovuto decidersi a separare la determinazione dell'acido carbonico da quella dell'ossigeno e dell'azoto. Sui 73 esperimenti eseguiti. Jacobsen trovò che la quantità d'ossigeno dell'acqua estratta da relativamente grandi profondità non supera quella dell'acqua della superficie, e la conclusione che egli formula è la seguente:

La somma dell'azoto e dell'ossigeno ad una certa profondità è eguale ad un dipresso a quella in cui gli stessi gaz si troverebbero nell'acqua superficiale avente la temperatura corrispondente a quella della profondità indagata.

Sulla quantità dell'acido carbonico contenuto nell'aria disciolta nell'acqua di mare, Jacobsen osserva che essa è più in relazione colla quantità di sale marino esistente nell'acqua stessa, che colla profondità. Questo fatto sarebbe confermato da Ugo Müller il quale trovò che la solubilità dell'acido carbonico nell'acqua cresce coll'aumentarsi della dose di cloruro di sodio che l'acqua tiene in soluzione.

Si noti che tutte le analisi fatte da Jacobsen si riferiscono all'acqua del mare del Nord.

F. C. E. van Embden — *Sull'ossidazione dell' allantoina mediante il ferricianuro potassico.*

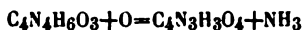
Digitized by Google

I risultati di questa indagine che l'A. eseguì nel laboratorio del prof. Mulder, i cui lavori sull'acido urico ognuno conosce sono i seguenti:

1° che coll'ossidazione dell'allantoina mediante il ferricianuro potassico e la potassa caustica si forma l'acido allantossanico $C_4N_3H_3O_4$.

2° che questo medesimo acido si forma sottoponendo l'acido allantoinico $C_4N_4H_8O_4$ alla medesima ossidazione.

3° che la formazione dell'acido allantossanico può essere espressa dall'equazione:

$$C_4N_4H_6O_3+O=C_4N_3H_3O_4+NH_3$$

4° che l'acido allantossanico è bibasico ed allo stato libero anche alla temperatura ordinaria si decompone facilmente con formazione di acido carbonico.

H. A. Kullhem — *Sull'azione dell'amalgama di sodio sull'acido dinitroettilico.*

È noto che l'A. ha ottenuto questo acido facendo bollire a lungo la canfora coll'acido nitrico. Egli ha poi sottoposto quell'acido all'azione dell'idrogeno nascente ed ha ottenuto un acido mononitrico. Quest'acido è solido, solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere; cristallizza, si fonde a 115-116° e si volatilizza già al di sotto di 100°. La sua formola sarebbe $C_6H_{11}(NO_4)O_2$ che esigerebbe:

C = 44,72	Kullhem ha invece trovato			
H = 6,83				
N = 8,70		I	II	III
O = 39,75	C	44,65	45,00	44,26
——	H	6,96	7,16	6,95
100,00				

Il sale di sodio avrebbe la composizione $C_6H_{10}(NO_2)O_2Na+3H_2O$; quello di bario $(C_6H_{10}(NO_2)O_2)_2Ba+3H_2O$; quello d'argento $C_6H_{10}(NO_2)O_2Ag$.

Werigo e Okulitsch — *Prodotti di decomposizione del cloranidrido dell'acido glicerinico.*

Gli A. considerarono l'acido β-cloropropionico, ottenuto mediante la successiva decomposizione del cloranidrido dell'acido glicerinico coll'alcool e l'idrato di barite, come un prodotto la cui formazione era vincolata alle speciali condizioni della reazione, alterando le quali dovevano formarsi altri prodotti. Sembrava quindi verosimile che la decomposizione del cloranidrido dell'acido glicerinico coll'acqua avverrebbe diversamente che coll'alcool. Gli A. studiarono quindi separatamente queste due maniere di decomposizione.

Il cloranidrido glicerinico trattato con acqua si decompone, in una sostanza della consistenza del miele, e dotata di forte reazione acida. Si producono in pari tempo altre sostanze. La prima ha una composizione che corrisponde a quella dell'acido monocloralattico; gli autori lo analizzarono allo stato di sale di barite. L'azione dell'alcool sul cloranidrido glicerinico dà origine alla formazione di tre corpi fra i quali predomina un corpo che bolle fra 185° e 190° e possiede la composizione dell'etere bicloropropionico.

H. Sprengel — *Sulla storia della pompa pneumatica ad acqua.*

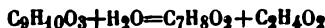
P. Weselsky — *Su un nuovo acido derivato dall'aloe.*

Questo acido si ottiene insieme all'acido paraossibenzoico ed all'orcina quando si fonde l'aloe con soda caustica. La sua composizione, rappresentata dalla formola $C_9H_{10}O_3$, corrisponde a quella di altri acidi già ben conosciuti cioè l'acido melilotico idroparacumarico, fenillattico, ossimesitilenico, floretinico, xiletinico, isofloretinico e tropico; ma il nuovo acido è identico con nessuno di essi. Il più concludente indizio sulla sua natura fu offerto dal suo modo di comportarsi a contatto della po-

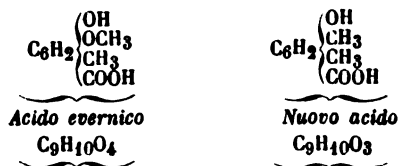
Digitized by Google

tassa caustica; in tal caso si produce orcina ed acido acetico che si ponno facilmente separare.

Questa decomposizione potrebbe esprimersi coll'equazione:

$$C_9H_{10}O_3+H_2O=C_7H_8O_2+C_2H_4O_2$$

Sembrerebbe quindi che l'acido in quistione si trovi in stretto rapporto con l'acido evernico, il quale, come è noto, produce anch'esso orcina:

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\OCH_3\\CH_3\\COOH\end{cases} \qquad C_6H_2\begin{cases}OH\\CH_3\\CH_3\\COOH\end{cases}$$

Acido evernico $C_9H_{10}O_4$ — *Nuovo acido* $C_9H_{10}O_3$

Inoltre quest'acido è isomero con una monoacetiloorcina. Weselscky propone di chiamarlo acido alorcinico: esso contiene solo una volta il gruppo OH e può fornire un derivato acetilico $C_9\left(\begin{matrix}(C_2H_3O)\\H_9\end{matrix}\right)O_3.H_2O$ che si fonde a 125° decomponendosi in parte.

L'A. suppone che l'acido alorcinico derivato dall'aloe dia luogo, durante la sua decomposizione, alla formazione dell'orcina.

L. Cailletet — *Sull'acido carbonico liquido.* V. Gazz. chim. t. III, p. 107.

E. Bauman — *Intorno all'addizione della cianamide.*

È noto che scaldando la cianamide colla sarcosina a bagno maria si ottiene la creatina. Scopo dell' autore fu di studiare quale fra le ipotesi relative alla costituzione della creatina fosse la più ammissibile: perciò indagò egli il modo di comportarsi della cianamide a contatto di alcune combinazioni che contengono il gruppo NH_2 in diversa maniera.

Uretana e cianamide. L'A. considera l'uretana come etere carbaminico od amidoformico. Partendo dal fatto osservato da Strecker ed Erlenmayer, che ottennero guanidine sostituite mediante l'addizione della cianamide alla glicocolla, Bauman pensò che l'uretana si potrebbe combinare colla cianamide come le precedenti combinazioni producendo il corpo $C\begin{cases}NH\\NH_2\\NHCO.C_2H_5O\end{cases}$

Il risultato è che una combinazione diretta della cianamina coll' uretana non avviene.

Alacreatina ed alacreatinina. La prima si forma abbandonando alla temperatura ordinaria per qualche tempo una miscela di soluzioni acquose concentrate e leggermente ammoniacali di alanina e di cianamide. Ha la composizione $C_4H_9N_3O_2$ e Bauman propone di chiamarla alacreatina: l'alacreatina si fonde a 180° poi perde una mol· di acqua ed infine si decompone lasciando residuo di carbone.

L'alacreatinina si ottiene sciogliendo nell'acqua il prodotto della desidratazione della alacreatina col calore oppure scaldando quest'ultima sostanza con acido solforico allungato. L'alacreatinina possiede proprietà basiche e forma composti doppi con molti sali metallici.

P. Schützenberger—*Sopra una combinazione di bromo e di etere.* V. Gazz. chim. t. III, p. 172

Hlasiwetz e Weidel — *Su alcuni alcaloidi.*

In una comunicazione preventiva all'accademia delle scienze di Vienna Hlasiwetz dice che da molti alcaloidi si possono derivare composti non azotati ma ossigenati

Digitized by Google

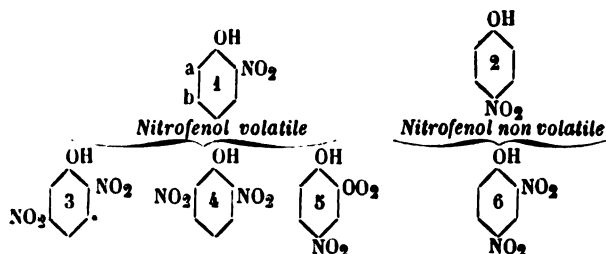
i quali gettano una viva luce sulla costituzione di quelle importanti combinazioni. Più avanzate sono le indagini sulla cinconina, berberina e veratrina.

Hübner e Werner-Schneider — *Sui dinitrofenoli isomeri.*

Gli A. si propongono di studiare i modi di preparazione e le proprietà dei dinitrofenoli isomeri; prepararono ed indagarono: 1) i dinitrofenoli della serie α) dal nitrofenolo non volatile: 2) i dinitrofenoli della serie α) del nitrofenolo volatile: 3) i dinitrofenoli delle serie β) dal nitrofenolo volatile. I punti di partenza di queste indagini furono i mononitrofenoli preparati col processo di Cook e Schmitt.

Le conclusioni che gli A. in base ai loro studi deducono intorno alla posizione dei gruppi nitrosi in confronto di quella dell' idrossile nei dinitrofenoli, sono a vero dire ancora molto incerte poichè la posizione dei gruppi medesimi α nei mononitrofenoli è ancora molto incerta come lo è ancora quella dei gruppi idrossilici nei biidrossibenzoli. I diagrammi con cui gli A. cercano di spiegare la struttura dei corpi da loro spiegati sono i seguenti:

OH, a, b, NO_2 (1) — *Nitrofenol volatile*: OH, NO_2 (3), NO_2; OH, NO_2 (4) NO_2; OH, NO_2 (5) NO_2

OH (2) NO_2 — *Nitrofenol non volatile*: OH, NO_2 (6) NO_2

Ne seguirebbe che pel primo nitrofenolo i punti più favorevoli all'introduzione del gruppo nitroso si trovano in a, b, c cioè il più lontano possibile dal gruppo già esistente, e così si spiegherebbe la formazione di due e forse anche di 3 binitrofenoli.

Per il nitrofenolo non volatile potrebbe sembrare probabile solo la formazione della combinazione 6 che si può derivare anche dal nitrofenolo volatile. Così pure i due nitrofenoli 3 e 5 studiati dagli A., corrisponderebbero alla combinazione 6 se pure si può basarsi sulle cognizioni che finora si posseggono.

Lo studio delle proprietà fisiche di simili combinazioni dovrebbe gettare qualche luce sopra queste relazioni; noi rimandiamo i lettori alla memoria originale ed agli eccellenti lavori di Körner su questo argomento.

H. Hübner e R. Douglas Williams — *Intorno alla natura di un acido solfo e solfonitro bibromobenzolico.*

Con questo studio gli A. vollero indagare con quanta energia il gruppo solfossilico agisce come scindente sul bromo nella benzina. Precedenti lavori di Engelhardt e Latschinoff hanno mostrato che il cloro nella biclorobenzina, dopo l' introduzione di un gruppo nitroso, non viene svincolato (gelokert) al punto da poterlo facilmente sostituire con bromo mediante il trattamento della combinazione colla potassa caustica bollente alla temperatura ordinaria. Poteva supporsi che il gruppo solfossilico unitamente ad un gruppo nitroso trasformerebbero la bibromobenzina (che è molto somigliante alla biclorobenzina) in un acido polibasico. Ma il fatto mostra che il gruppo solfossilico ha pochissima influenza sul bromo.

Gli A. cominciarono i loro esperimenti coll'acido bibromosolfobenzolico che essi prepararono colla bibromobenzina trattata coll'acido solforico di Nordhausen. L'acido puro è cristallizzabile; il suo punto di fusione non è determinato con sicurezza (117° C); i sali indagati furono il $(C_6H_3Br_2SO_2O)_2Ca+4H_2O$, il $(C_6H_3Br_2SO_2O)Ag+6H_2O$ il $(C_6H_3Br_2SO_2O)_2Pb+3H_2O$, il sale di bario, di sodio e di potassio.

Digitized by Google

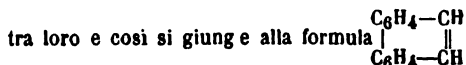
Trattando poi l'acido bibromosolfobenzolico coll'acido nitrico fumante gli autori ottennero l'acido bibromonitrosolfobenzolico $C_6H_2Br_2.NO_2.SO_2OH$ sotto forma di massa densa solubile nell'acqua, che si trasforma facilmente in sali trattandolo cogli ossidi o coi carbonati dei metalli: i sali indagati furono quelli di K, Ba, Cu, Pb, Sr.

Dai fatti qui ricordati sembra potersi concludere che il bromo nell'acido bibromonitrosolfobenzolico non può essere facilmente sostituito; da metalli a leggiero calore.

C. Graebe — *Sulla sintesi del carbazolo.* V. Gazz. chim. t. II, p. 213.

C. Graebe — *Sul fenantrene.*

È il fenantrene un idrocarburo che ha la medesima composizione dell'antracene; questo nome ricorda la sua relazione col difenile e la sua isomeria dell'antracene. L'indagine analitica sul fenantreno lo farebbe derivare dal difenilo in cui il gruppo bivalente—CH=CH—rimpiazza due atomi di idrogeno la formola del fenantreno sarebbe quindi $C_{12}H_8\left<\begin{matrix}CH\\ \| \\ CH\end{matrix}\right.$.

Ma resta poi a sapere se i due atomi di idrogeno del difenilo che sono rimpiazzati dal gruppo—CH=CH—appartengono ad uno solo o ad ambedue i nuclei difenilici. Per rispondere a questa questione bisogna ricorrere all'indagine sintetica: Questa mostra che il fenantreno si ottiene dallo stilbeno $C_6H_5—CH=CH—C_6H_5$ coll'eliminazione di 2 atomi di H. Poichè ora il fenantreno è un derivato difenilico ne viene che i due gruppi fenilici che prima non erano combinati direttamente si combinano tra loro e così si giunge alla formula $\begin{matrix}C_6H_4—CH\\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4—CH\end{matrix}$

Dopo questa indicazione l'A. descrive il modo di preparazione del fenantrene (dall'antracene greggio) le sue proprietà fisiche e chimiche ed i suoi derivati: esso fonde a 100° e bolle a 340°. A contatto dei reagenti si comporta come l'antracene; l'acido cromico lo ossida convertendolo in fenantrene chinone.

Vi sono però alcune reazioni in cui il fenantrene assomiglia più alla naftalina che all'antracene. Il composto caratteristico del fenantreno è quello ottenuto mescolando insieme soluzioni alcooliche sature a freddo di acido picrico e di fenantreno: ha la formola $C_{14}H_{10}+C_6H_2(NO_2)_3O.H$. La formazione del chinone mediante l'acido cromico è più lenta e difficile che nel caso dell'antracene. Il chinone del fenantrene si distingue per la sua pronta riducibilità.

L'acido solforoso acquoso lo trasforma alla lunga ed a freddo in biossifenantreno. Pel resto noi rimandiamo i lettori alla memoria originale che contiene gli importanti risultati di Graebe sull'idrocarburo in questione e sui suoi derivati, fra i quali quelli finora meglio conosciuti sono il *binitrofenantrene chinone* $C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}O_2\\(NO_2)_2\end{matrix}\right.$, il *fenantreno idrochinone* $C_{14}H_8(OH)_2$, l'etere acetilico del fenantrenoidrachinone $C_{14}H_8(OC_2H_3O)_2$ ed il composto che caratterizza nettamente il fenantrene chinone in confronto dell'antrachinone, e che si ottiene trattando il fenantreno chinone con una soluzione di solfito sodico: la sua composizione è $C_{14}H_8O_2+NaHSO_3+2H_2O$. Sono da ricordarsi eziandio l'*acido solfofenantrenico* $C_{14}H_9SO_3H$, i suoi sali ed i prodotti di riduzione e di nitrazione del fenantreno. Infine Graebe si occupò del sintesi del fenantreno dalla quale concluse che il fenantreno derivato, come abbiamo già detto, dallo stilbene e dal dibenzilo è identico a quello derivato dall'antracene greggio e che la sua composizione sarebbe da rappresentarsi colla formola $\begin{matrix}C_6H_4—CH\\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4—CH\end{matrix}$.

Secondo i lavori di Fittig e di Zinke, li chinoni vorrebbero essere considerati come

Digitized by Google

doppi acetoni, diversamente da quanto Graebe ha espresso in questa e nelle altre precedenti sue memorie.

I risultati di Kekulé e Franchimont, come alcuni altri, starebbero in favore dell'opinione di Fittig; ma la questione aspetta, per essere risolta, che si estendano le nostre cognizioni su quella interessante classe di corpi detta dei chinoni.

J. Stenhouse — *Contributi alla storia chimica dell'orcina.*

L'A. in questa, che è la terza parte della sua memoria, si occupa degli amidoderivati dell'orcina. Il corpo che egli descrive è *l'amidodiimidoorcina* $C_7H_5(NH_2)(NH)_2O_2$: è questo un corpo basico che si forma ossidando la triamidoorcina e si ottiene pura decomponendo con ammoniaca, in leggero eccesso, il suo acetato. Si ottiene meglio riducendo la trinitroorcina con amalgama di sodio ed ossidando la soluzione alcalina così ottenuta di triamidoorcina, mediante l'agitazione a contatto dell'aria. La riduzione può eseguirsi anche collo stagno ed acido cloridrico oppure allo zinco ed acido solforico o cloridrico. L'amido diimidoorcina cristallizza in piccoli aghi dotati di lucentezza metallica verde carica alla luce riflessa; è insolubile nell'alcool, etere e benzina, quasi insolubile nell'acqua e nell'ammoniaca allungata; l'ammoniaca concentrata la scioglie in piccola dose con color bleu; la soda la scioglie anch'essa in bleu carico; coll'ebollizione questa soluzione si scolora svolgendosi ammoniaca.

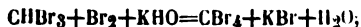
Nella soluzione incolora che si ottiene riducendo la trinitroorcina con stagno ed acido cloridrico si trova la triamidoorcina.

Come già si disse l'amido-diimidoorcina è basica e forma sali; quelli indagati da Stenhouse sono il cloridrato, il solfato, il nitrato, l'acetato, l'ossalato ed il picrato.

J. Habermann — *Nuovo modo di formazione del tetrabromuro di carbonio dal bromoformio.*

Hlasiwetz in una nota alla sua prima memoria sulle materie proteiche, comunicò di aver osservato che se si tratta il bromoformio con bromo in eccesso ed una soluzione alcalina, esso si trasforma talvolta completamente in tetrabromuro di carbonio solido.

Habermann ha osservato che la condizione unica ed esclusiva di questa trasformazione è la luce: la reazione sarebbe come segue:

$$CHBr_3+Br_2+KHO=CBr_4+KBr+H_2O;$$

essa avviene anche se s'impiega solo acqua invece di un alcali.

L. Gabba

Comptes Rendus de l'Academie des Sciences

1873, t. LXXVI, dal n° 18 al n° 22

Berthelot — *Sul calore che si sviluppa nella reazione tra l'acqua, l'ammoniaca e le terre alcaline, calce, barite e stronziana ; costituzione delle soluzioni alcaline,* p. 1106-1113.

Eug. Peligot — *Sulla ripartizione della potassa e della soda nei vegetali* (3 memoria), p. 1113-1120.

A. Boillot — *Azione dell'ozono sull'alcool assoluto; combinazione del cianogeno con l'idrogeno, sotto l'influenza degli effluvi elettrici;* p. 1132.

Facendo gorgogliare l'ossigeno, od anche l'aria, ozonizzato per mezzo degli effluvii elettrici (V. Gazz. chim. t. II. p. 496 e t. III. p. 112) nell'alcool assoluto, si formano gli acidi acetico e formico, forse dell'etere acetico, ed una polvere bianca, che

Digitized by Google

si deposita per lo svaporamento spontaneo del liquido ottenuto, ma della quale l'A. non ha potuto determinare la natura, perchè se ne produce una piccola quantità. Essa si scioglie nell'alcool e nell'acqua.

Il miscuglio di cianogeno ed idrogeno per l'azione degli effluvi dà acido cianidrico in quantità piuttosto notevole, accompagnato ad altri prodotti, che l'A., migliorando le condizioni della esperienza, spera poter studiare.

Th. Du Moncel — 3ª *Nota sugli effetti prodotti dalle correnti elettriche sul mercurio immerso in differenti soluzioni*, p. 1136-1139.

Engel — *Purificazione dell'acido cloridrico*, p. 1139-1140.

L'A. suggerisce il seguente metodo, fondato sulla facile riducibilità dell' acido arsenioso, od anche arsenico, in soluzione acida per mezzo dell' acido ipofosforoso.

Per ogni litro di acido cloridrico arsenicale si mettono da 4 a 5 grammi di ipofosfito di soda sciolto in poca acqua. Dopo qualche ora il liquido si fa giallognolo e poi bruno, intorbidandosi; bastano due giorni perchè la precipitazione sia completa ed il liquido chiaro. Si decanti e poi si distilli e si avrà dell' acido cloridrico privo non solo di arsenico, ma anche di cloro, se prima ne conteneva.

Allorquando si vuol constatare la presenza dell' arsenico in una partita di acido cloridrico, si può seguire l'istesso metodo, trattandone con l'ipofosfito una piccola porzione e scaldando; all' ebollizione l' azione è quasi istantanea. L' A. però non parla della quantità che il reattivo è capace di accusarne.

E. Feltz — *Sul dosamento degli zuccheri col metodo di Barreswil;* p. 1140-1141.

In seguito a quanto fu dall'A. pubblicato (V. Gazz. chim. t. III, p. 98) aggiunge che anche le soluzioni cotenenti, relativamente alla proporzione di zucchero di canna, molto glucoso, analizzate col liquido cuprotartrico, danno un errore che non si può in nessun modo trascurare, come risulta dagli esempi:

1° Una soluzine fatta con 100 cc. di acqua, 10 gr. di zucchero cristallizzabile e gr.0,398 di glucoso, titolata con 10cc. di liquido di Violette, ha accusato gr.0,461 di glucoso;

2° Un'altra soluzione con 15 gr. di zucchero cristallizzabile e gr.0,298 di glucoso per 100cc. di acqua, ha dato all'analisi gr.0,378 del secondo, e gr.0,425 in una seconda determinazione fatta con più lentenza.

Dalle analisi dell'A., che si accordano con quelle di molti chimici e non con le altre di Dubrunfaut, risulta che gli zuccheri raffinati non contengono più del 0,1 % di glucoso. Dubrunfaut trovò fino ad 1 %.

Boussingault e Damour — *Sulla causa che determina la tumefazione della ossidiana sottoposta ad una elevata temperatura*, 1158-1165.

L'ossidiana esposta all'azione del fuoco, presenta un curioso fenomeno: sino al rosso ciriegia essa non prova alcun cangiamento, ma tra il rosso arancio ed il rosso bianco si rigonfia istantaneamente in una massa spugnosa, incolora, piena di una moltitudine di vescichette, il di cui aspetto non è senza analogia con quello della pietra pomice. Elevando ancora la temperatura, l'ossidiana tumefatta si fonde, riprendendo lo stato vetroso. È noto che la tumefazione è accompagnata dallo sviluppo di acqua ed acido cloridrico, e, conseguentemente, da una perdita di peso.

Gli autori hanno voluto determinare:

1° La perdita di peso della ossidiana per l' azione di una temperatura capace di determinarne la tumefazione;

2° Se nell'atto del gonfiamento si sprigionano gas;

3° La quantità di acqua e di acido cloridrico eliminata;

4° Le proporzioni di cloro contenuti nella ossidiana prima e dopo lo scaldamento.

A questo fine ci danno prima la tavola seguente, dalla quale si rileva come la ossidiana non costituisca una specie di minerale, ma che sia invece una roccia feldespatica:

Digitized by Google

Composizione delle varie ossidiane

	(1) Lipari	(2) Teneriffe	(3) India	(4) Cerro di Navaja	(5) Guadeloupe	(6) Chatoyante di Platille	(7) Puracè Papeyan
Silice	74,1	61,2	70,3	78,0	74,1	73,6	75,0
Allumina	13,0	19,0	8,6	10,0	10,4	14,2	10,7
Potassa	5,1	3,5	»	6,0	1.1	4,4	4,9
Soda	4,2	10,6	3,3	»	4,8	4,6	3,0
Calce	0,1	0,6	4,6	1,0	2,1	»	»
Magnesia	0,3	0,2	1,7	»	0,4	1,4	3,0
Ossido ferrico	2,7	4,2	10,5	2,0	6,9	1,8	2,7
Ossido manganoso	»	0,3	0,3	1.6	0,8	»	»
Cloro	0,3	0,3	»	»	»	0,1	tracce
	99,8	99,9	99,3	98,6	100,6	100,1	99,3
Densità	2,35;	2,53;	2,47	»	»	2,36	2,34

1. La ossidiana tumefatta in un crogiuolo di platino, e qualche volta fusa fino a vetrificazione, perde di peso per ciascun grammo:

Ossidiana del	vulcano di Puracè; Nuova-Granata	gr.0,00556
»	Vallée del Messico	0,00211
»	a riflesso metallico, Messico	0,00630
»	California	0,00104
»	Astrango, Equatore	0,00118
»	Caucaso	0,00168
»	Cerro della Navajas, Messico (media)	0,00330
»	Islanda	0,00450
»	Chatoyante de Platilla, Messico	0,00690
»	Siccipamba, Equatore (media)	0,00235
»	Lipari	0,00730

Generalmente, per la tumefazione, la materia acquista un volume da due a sette volte maggiore del primitivo, e qualche volta, secondo le condizioni dello scaldamento, anche 10 o 20 volte.

Scaldata solamente fino al rosso ciriegia non perde sensibilmente di peso.

2. Gas se ne sprigionano una quantità estremamente piccola, e non può quindi attribuirsi ad essi il fenomeno della tumefazione.

3. Secondo gli autori i soli prodotti volatili sono l'acqua e l'acido cloridrico: questo ultimo dovuto all'azione della silice sui cloruri ad elevata temperatura ed in presenza dell'acqua. Ogni grammo delle sottosegnate ossidiane ha perduto:

	Acqua	*Acido cloridrico*	*Somma*
Della Navajas	gr.0,00277	gr.0.00104	gr.0.00381
D'Islanda	0,00394	0,000575	0,004515
Chatoyante	0,00636	0,00112	0,00748
Lipari	0,004713	0,00144	0,006153
Siccipamba	0,00121	0,000186	0,001396 .

Comparando le cifre dell'ultima colonna con quelle della tavola precedente, si vede che

(1) e (2) *Abich.* (3) *Damour.* (4) *Vauquelin.* (5) *Ch. Saint-Claire Deville* (6) *Damour* (7) *Jos. Boussingault.*

Digitized by Google

ad eccezione della ossidiana di Siccipamba, tutte le altre sono concordanti, e quindi la perdita per lo scaldamento è costituita quasi esclusivamente di acqua ed HCl; infatti:

	Acqua ed acido raccolti durante la tumefazione in vasi chiusi	*Perdita per la tumefazione operata in vasi aperti*
Oss. della Navajas	gr.0,00381	gr.0,00330 (media)
» d'Islanda	0,0004515	0,00450
» Chatoyante	0,00748	0,00690
» Lipari	0,006153	0,00730
» Siccipamba	0,001396	0,00235
	0,02354	0,02435

4° La determinazione del cloro prima e dopo la tumefazione ha dato:

LOCALITA'		ACIDO CLORIDRICO *prima della fusione*	*dopo la fusione*	*Acido cloridrico sparito*	*Acido cloridrico raccolto durante la tumefazione*
Ossidiana	della Navajas	gr.0,002550	gr.0,000904	gr.0,001646	gr.0,00104
»	Islanda	0,001936	0,000968	0,001000	0,000575
»	Chatoyante	0,004497	0,000968	0,001529	0,00112
»	Siccipamba	0,000870	0,000662	0,000208	0,00019
»	Lipari	0,002750	0,001327	0,001423	0,00144

Gli autori finiscono così:

Necessariamente l'acqua che si trova nella ossidiana viene espulsa completamente durante la tumefazione. Al rosso oscuro, quantunque la temperatura sia approssimativamente di 800°, e per conseguenza la tensione dell'acqua grandissima, pure essa resta nel minerale, e solo al rosso arancio, cioè allora quando, per l'inteusità del calore, la coesione è molto più debole, il vapore acqueo e l'acido cloridrico, sfuggendo istantaneamente da tutti i punti del minerale rammollito, ma ancora assai consistente, producono una specie di schiuma, un vetro incoloro tutto poroso. La poca fusibilità della massa tumefatta fa sì che essa acquisti e conservi la struttura cellulare.

L'acqua adunque è la principale causa del fenomeno: eliminata questa infatti la tumefazione non ha più luogo. L'ossidiana triturata, ridotta cioè in fina polvere, abbandona facilmente l'acqua anche al disotto del calor rosso; si può così preparare una ossidiana anidra, la quale non si tumefà più per lo scaldamento e si fonde in un vetro trasparente, leggermente colorato, senza perdere di peso.

Riassumendo, dalle nostre esperienze sembra risulti che la tumefazione della ossidiana esposta ad elevata temperatura non sia dovuta allo sprigionarsi di gas racchiusi nel minerale, come l'ha supposto Hunboldt, nè alla volatilizzazione di una sostanza vetrosa, secondo la credenza di Spallanzani, ma all'emissione subitanea del vapor di acqua e di acido idrocloriço, che si manifesta allorchè la coesione, indebolita dal calore, cessa di essere un ostacolo alla espansione di questi fluidi.

Ad. Wurtz — *Nuove ricerche sull'aldol*, p. 1165-1171.

Queste ricerche tendono a stabilire ancora meglio la formola di struttura dell'aldol, la quale è stata vivamente oppugnata dal Kolbe.

In quanto al metodo di preparazione dell'aldol l'A. nulla ha d'aggiungere: quello già descritto (V. Gazz. chim. t. II, p. 280) dà i migliori risultati.

Passando alle proprietà fisiche l'A. nota il seguente fatto. L'aldol recentemente distillato, anche dopo raffreddamento artificiale, è perfettamente liquido, ma abban-

Digitized by Google

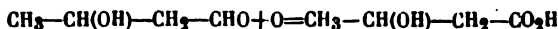
donato alcun tempo a se stesso si scalda spontaneamente,spesso molto più della temperatura dell'ambiente, contraendosi e facendosi vischioso; ridistillato riacquista la prima fluidità. Egli è possibile, aggiunge l'A., che tra le due modificazioni dell'aldol passi la stessa relazione dell'aldeide e la paraldeide.

Scaldando l'aldol a 60° in una corrente di aria secca perde l'acqua e pel raffreddamento si rappiglia in massa vetrosa, solida, incolora, perfettamente trasparente ed insolubile nell'acqua. Una modificazione simile determina il solo tempo.

È nota la sua azione sul nitrato di argento ammoniacale ed il liquido di Barreswil. Ossidato col dicromato potassico e l'acido solforico, o con l'acido cromico si comporta come fu detto per l'acido nitrico (V. loco citato). Con l'ossido di argento l'azione è più moderata.

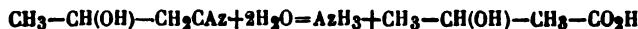
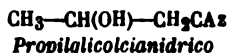
Ad una soluzione di aldol si aggiunga dell'ossido umido,nel rapporto di due molecole per una del primo. La rea zione incomincia da se, ma bisogna completarla scaldando all'ebollizione (1), si filtra, ed il filtrato, che raffreddandosi cristallizza, si purifica per cristallizzazioni. Si ottengono casi degli aghi, i quali sono di un noto ossibutirato di argento, e che scomposti con l'idrogeno solforato danno l'acido corrispondente, i di cui sali di zinco, bario e sodio sono solubili nell'acqua e nell'alcool.

La seguente equazione spiega la formazione dell'acido ossibutirico:

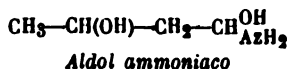
$$CH_3-CH(OH)-CH_2-CHO+O=CH_3-CH(OH)-CH_2-CO_2H$$

il quale, tanto per il modo come si forma, quanto per le sue proprietà, sembra identico al β-ossibutirico ottenuto da Wislicenus e Markownikoff scomponendo con un alcale la cianidrina del propilglicol:

$$CH_3-OH(OH)-CH_2OH, \qquad CH_3-CH(OH)-CH_2CAz$$

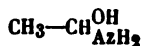
Propilglicol — *Propilglicolcianidrico*

$$CH_3-CH(OH)-CH_2CAz+2H_2O=AzH_3+CH_3-CH(OH)-CH_2-CO_2H$$

L'aldol è dunque l'aldeide dell'acido β-ossibutirico.

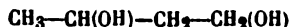
Facendo agire il gas ammonico sull'aldol in sospensione nell'etere si precipita un corpo incoloro, sciropposo, il quale seccato nel vuoto si rapprende in massa amorfa e trasparente. L'A. gli dà la formola:

$$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH^{OH}_{AzH_2}$$

Aldol ammoniaco

ammettendo quest'altra per l'aldeidato di ammoniaca:

$$CH_3-CH^{OH}_{AzH_2}$$

Aggiungendo dell'aldol ad una soluzione concentrata di bisolfito sodico, il liquido si scalda, ma pel raffreddamento non si depositano cristalli.

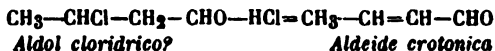
Ripetendo l'esperienza dell'idrogenazione dello aldol, l'A. è riuscito a preparare il composto:

$$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2(OH)$$

(1) *In una recente comunicazione fatta alla Società Chimica di Parigi* (*V. Bulletin, t. XX, N 1, p. 4*) *l'A. descrivendo le condizioni che danno migliori risultati aggiunge che non bisogna far bollire.* A. O.

Digitized by Google

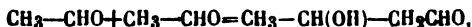
identico al glicol butilenico ottenuto dal Kekulè come prodotto secondario nella idrogenazione dell'aldeide. Perchè la reazione riesca, bisogna prendere delle precauzioni particolari, e prima quella di neutralizzare sempre con un acido, il cloridrico, acciocchè il liquido non diventi alcalino. L'alcalinità agevola la formazione di prodotti resinosi o di condensazione.

Dall'azione dell'acido cloridrico gassoso sulla soluzione di aldol raffreddata a — 10, l'A. non ha potuto separare il composto $CH_3—CHCl—CH_2—CHO$, quantunque si formi un liquido denso ed insolubile nell'acqua; il prodotto bruto però, trattato con l'ossido di argento, dà del crotonato argentico, ciò che l'A. spiega ammettendo, che il prodotto clorurato (supposto che si formi) perda prima dell'acido cloridrico:

$$\underset{\textit{Aldol cloridrico?}}{CH_3—CHCl—CH_2—CHO}—HCl=\underset{\textit{Aldeide crotonica}}{CH_3—CH=CH—CHO}$$

e che poi quest'ultima, ossidandosi a spese dell'ossido, dia il crotonato.

L'A. conchiude press'a poco così:

L'esperienze descritte confermano l'ipotesi già annuziata sulla formazione, la costituzione e le funzioni chimiche dell'aldol. Questo corpo contiene un ossidrile alcoolico, il quale si forma per l'unione di un atomo di ossigeno di una delle molecole di aldeide con un atomo d'idrogeno del gruppo metilico dell'altra:

$$CH_3—CHO+CH_3—CHO=CH_3—CH(OH)—CH_2CHO,$$

ed in inoltre contiene il gruppo delle aldeidi.

H. Sainte-Claire Deville — *Relazione di una memoria di Troost e Hautefeuille, sulle trasformazioni isomeriche ed allotropiche*, p. 1175-1182.

Des Cloizeaux — *Relazione di una memoria di Fouqué, intitolata: Nuovi processi di analisi immediata delle rocce, e loro applicazione alle lave della ultima eruzione di Santorino*, p. 1182-1185.

Daremo nel fascicolo venturo la traduzione di queste due relazioni.

A. Gélis — *Azione del solfo sull'arsenico;* p. 1205-1209.

Scaldando il solfo con un eccesso di arsenico si forma un solo prodotto, il bisolfuro S_2A_2, color rosso-corallo, opaco, con frattura cristallina, e che non ha nulla di comune col prodotto vetroso conosciuto in commercio col nome di falso realgar.

Quando invece predomina il solfo, mettendo p. es. una parte di arsenico per sette di solfo, si ottiene, dopo il raffreddamento, una massa elastica, che dopo qualche tempo diventa fragile e può polverizzarsi. Trattata con l'ammoniaca liquida si scioglie del pentasolfuro S_5A_2, ed una buona parte resta indisciolta. Distillata passa prima del solfo, poi solfo con arsenico, e resta nel recipiente il pentasolfuro; l'ulteriore scaldamento scompone anche quest'ultimo in solfo e trisolfuro.

Tanto il residuo insolubile nell'ammoniaca, quanto il solfo con arsenico, che presenta lo stesso aspetto del prodotto primitivo, ottenuto dalla distillazione di questo ultimo non si sciolgono che solo in parte nel solfuro di carbonio. Lo stesso si dica del prodotto primitivo, preparato fondendo 7 p. di S ed 1 di As, il quale anche esso è poco solubile nel CS_2, ma non pertanto la quantità del solfo va diminuendo col numero dei lavacri. Questa sostanza insolubile nel CS_2, che ad una temperatura di 100°, o pel contatto con l'idrogeno solforato, non si modifica, secondo l'A. potrebbe darsi che sia un composto definito; ma resta a provarsi.

I corpi conosciuti coi nomi di realgar, orpimento artificiale, orpin di Sassonia e rubino di arsenico, non sono che miscugli, in varie proporzioni, di bi, tri e pentasolfuro di arsenico.

P. Schützenberger e Ch. Risler — *Sull'azione dell'ossigeno disciolto nell'acqua sui corpi riduttori;* p. 1214-1216.

Digitized by Google

Gli autori avevano pubblicato (V. Gazz. chim. t. III. p. 96) che la soluzione d'idrosolfito sodico scolora l'acqua areata e leggermente colorata con un poco di carminio d'indaco; e che titolando per mezzo del solfato di rame ammoniacale la soluzione dell'idrosolfito, si poteva constatare come quest'ultimo fosse solamente capace di accusare la metà dell'ossigeno disciolto nell'acqua. Eglino credevano che quest'ultimo fatto dipendesse dalla natura dei composti formatisi a spese dell' idrosolfito, tanto nel dosamento dell'ossigeno, quanto nel trattamento coll' ossido di rame ammoniacale; la vera causa però è quest'altra. Alcuni riduttori, spezialmente l'idrosolfito di soda e l'ossido di rame ammoniacale, posti in presenza, a freddo ed in eccesso, dell'ossigeno sciolto nell'acqua, ne determinano la divisione in due parti uguali, di cui l'una va ad ossidare il riduttore, e l'altra l'acqua.

Lo stannito di soda toglie tutto intero l'ossigeno.

Gli autori modificano come segue il metodo di dosamento dell'ossigeno sciolto nell'acqua.

Si versano nell'apparecchio descritto (V. l. c,) cc. 250 di acqua tiepida (50 a 60°) e cc. 100 di una soluzione titolata di carminio d'indaco, che corrisponda a cc. 0,03, per esempio, di ossigeno per centimetro cubo; si scolora, senza ritorno al blù con l'idrosolfito, e si lasciano poi arrivare cc. 100 di acqua areata. Il liquido si colorerà più o meno, e la quantità d'idrosolfito che bisogna nuovamente impiegare, misura la totalità dell'ossigeno sciolto nell'acqua.

In quanto poi al potere ossidante del sangue (V. Gazz. chim. t. III, p. 225) l'aumento segnalato si deve in gran parte alla citata azione dei riduttori sull'ossigeno. Il sangue di bue saturo di ossigeno ne contiene dal 24 al 28 per 0/0, val quanto dire da 5 a 9 per 0/0 più di quanto ne accusa la pompa a mercurio.

C. Gourdon — *Nuove osservazioni sulla influenza dei depositi metallici sullo zinco posto in presenza degli acidi e degli alcali; nuovi processi di elioincisione;* p. 1250-1254.

È noto che lo zinco, ricoperto per precipitazione da un metallo delle tre ultime sezioni, è attaccata dall'acido nitrico diluito nei soli punti restati scoverti, e viceversa dagli acidi solforico, cloridrico, acetico, ecc. anche diluiti. A questi fatti bisogna aggiungere:

1° Lo zinco, ricoperto da certi metalli, acquista la proprietà d'alterarsi con grandissima facilità. Una soluzione all'1/7000 in volume, di acido solforico, attacca lo zinco rivestito di platino, che può usarsi anche allo stato di cloruro, in soluzione, scrivendo sulla lamina di zinco. Sostituendo al platino l'oro, la soluzione dee farsi al 5000; col rame 4000; l'argento 3500; lo stagno 1500; l'antimonio 700; il bismuto 500; il piombo 400 volumi per uno di acido.

2° Col mercurio l'azione è irregolare.

3° Gli arseniti, arseniati ed antimoniati solubili favoriscono la dissoluzione dello zinco, ma l'azione è meno viva.

4° Il cobalto, nichel e ferro si comportano come il platino; col primo anzi basta una soluzione acida fatta all'uno per 10000:

5° I sali della stessa base non godono della istessa energia. I cloruri, in generale, sono più attivi dei solfati. e quest'ultimi più dei nitrati.

6° Rendendo i sali alcalini, aggiungendovi qualche goccia di ammoniaca, la loro azione è molto più energica.

7° Per alcuni sali, esempio il solfato ferroso, l'aggiunzione dell'ammoniaca è indispensabile, perchè possano agire.

8° I metalli di cui le soluzioni saline non danno con l'ammoniaca un precipitato persistente in un eccesso di reattivo, sono quelli che meglio agiscono sullo zinco.

9° Alla soluzione acida se ne può sostituire una alcalina.

10° Giova la rugosità della superficie dello zinco.

Digitized by Google

Quanto ai processi di elioincisione consistono nel trasportare le immagini fotografiche su lamine di zinco e sottoporre queste all'azione degli acidi e delle basi.

F. M. Raoult — *Azione dell'ammoniaca gassosa sul nitrato di ammoniaca*; p. 1261-1262.

Sottoponendo all'azione del gas ammoniaco il nitrato cristallizzato della stessa base, il sale assorbe del gas e si fonde. Alla pressione ordinaria il fenomeno avviene a tutte le temperature tra — 15 e 25°.

Il liquido formatosi è incoloro; esposto all'aria libera perde prima una parte di ammoniaca e si depositano dei cristalli, contenenti un equivalente di gas unito ad un equivalente di sale; anche questi cristalli, dopo qualche tempo, perdono la loro ammoniaca e resta del nitrato puro. La composizione del liquido primitivo varia con la temperatura: preparato a 10° corrisponde alla formola $AzH_4AzO_3+2AzH3$, ed ha la densità di 1,05; scaldato si scompone e verso 28,5 alla pressione di 760mm. si trasforma nel composto cristallizzato già citato; verso 80° anche quest'ultimo è tutto scomposto in ammoniaca e nitrato.

Alla pressione di 760mm., 100 gr. di nitrato ammonico sciolgono.

Temperatura	*Gas assorbito*	*Stato del prodotto*
— 10°	gr.42,50	liquido
0	35,00	»
+ 12	33,00	»
18	31,50	»
28	23,25	»
29	20,90	solido
30,5	17,50	»
40,5	6,00	»
70,0	0,50	»

Il nitrato di ammoniaca e più solubile nella soluzione ammoniacale che nell'acqua.

Una soluzione di nitrato ammonico scioglie più ammoniaca gassosa di quella che scioglierebbero singolarmente il sale e l'acqua, se fossero separati.

Il nitrato di ammoniaca liquido e secco si può impiegare nella preparazione dell'ammoniaca secca, e nella preparazione dell'ammoniaca liquida.

La fusione spontanea del nitrato di ammoniaca per l'azione del gas ammoniaco e la liquefazione di questo gas per mezzo del prodotto ottenuto, sono esperienze di corso.

Lecoq de Boisbaudran — *Osservazioni sopra alcune particolarità osservate nelle ricerche di analisi spettrale*, p. 1263-1265.

1. È noto che nell'esame spettroscopico di una soluzione per mezzo delle scintille d'induzione, il filo di platino esteriore dev'essere positivo e la soluzione negativa. Allorquando le scintille scoppiano tra due frammenti metallici, in generale, le strie si osservano particolarmente od esclusivamente al polo negativo; ma qualche volta avviene il contrario, spezialmente con l'alluminio metallico, il di cui spettro, bellissimo al polo positivo, è nullo, o quasi, al negativo.

2. Alcune soluzioni, di nitrato di argento per esempio, non danno qualche volta che lo spettro dell' aria, la qual cosa si può evitare umettando con la stessa soluzione il filo di platino esteriore.

3. La presenza di molecole metalliche nello spazio interpolare indebolisce lo spettro dell'aria, e con particolarità le strie vicine alle strie del metallo. È forse questa la causa che fa vedere più sviluppate le strie violette dell' azoto nello spettro del solfato potassico, ottenuto facendo scoccare le scintile nel sale fuso al rosso; e meno in quello del sale sodico.

4. Quando la soluzione è positiva, il filo esteriore si può avvicinare più che con

Digitized by Google

la negativa: poichè in quest'ultimo caso il liquido tende a mettersi in contatto col filo, donde l'interruzione delle scintille.

5. La projezione del liquido in gocciolette, *la sua polverizzazione*, cresce grandementente con la lunghezza delle scintille; essa varia considerevolmente con la natura del liquido.

6. La diluzione dei liquidi influisce sulle intensità relative delle strie.

7. Allorquando, dopo una lunga calcinazione nella fiamma a gas, non resta più sul filo di platino che una traccia della sostanza, non sono spesso le strie in principio meno brillanti le ultime a sparire.

8. A meno che non s' impieghino potenti scintille, alcuni metalli, come il Pt, Pd, Ag, Cu, ecc. non danno le strie allorquando sono compatti; e danno un bello spettro invece, quando molto divisi. In alcuni casi conviene allegarli al piombo.

E. Bourgoin — *Preparazione e proprietà dell'acido ossimaleico,* p. 1265-1267.

Facedo agire, a freddo, l'ossido di argento recentemente preparato sulla soluzione neutra dal monobromomaleato potassico, l'A. ha ottenuto un nuovo acido, $C_4H_4O_5$, che chiama ossimaleico. Il monobromomaleato potassico fu preparato trasformando il corrispondente sale di bario, che, come è noto, si ottiene scaldando all'ebollizione una soluzione di bibromosuccinato di bario.

L'acido ossimaleico è solido e bianco; solubile nell'acqua, nell'alcool e nell' etere; cristallizzabile; bibasico. I suoi sali alcalini sono solubili, come anche quello di bario; il sale di argento si scioglie negli acidi e nell'ammoniaca, e, secco, detona bruscamente per lo scaldamento; il sale di piombo è insolubile, ma si scioglie negli alcali

L'A. volendo studiare i casi d'isomeria, ha esaminato l' acido isobromosuccinico. La soluzione di quest'acido, anche semplicemente evaporata a b. m., perde acido bromidrico, e resta dell'acido bromomaleico: portando allora il liquido all'ebollizione, si elimina l'altro equivalente di bromo e resta un acido che l'A. si propone comparare all'acido ossimaleico.

E. Reboul — *Sui diversi cloruri del propilene,* p. 1270-1272

La teoria indica come possibili quattro cloruri del propilene o derivati biclorurati dello idrocarburo saturo: $CH_3-CH_2-CH_3$; essi sono:

(1) $CH_2Cl-CH_2-CH_2Cl$, *Cloruro di propilene normale*

(2) $CH_3-CHCl-CH_2Cl$ *Cloruro di propilene ordinario*

(3) $CH_3-CCl_2-CH_3$, *Metilcloroacetol o dicloridrato di allilene*

(4) $CH_3-CH_2-CHCl_2$ *Cloropropilol*

Dei quali soli il (2) ed il (3) sono noti. L'A. ha preparato gli altri due.

Cloruro di propile normale. Lo prepara scaldando in tubi chiusi, a 160° e per quindici ore, il bromuro corrispondente, il quale bolle a 162-163 (V. Gazz. chim. t. II, p. 141), con bicloruro mercurico un poco in eccesso.

Il cloruro di propilene normale è un liquido di odore soave, simile a quello del cloruro di etilidene; bolle a 117°; la sua densità a 15° è 1,201. La potassa alcoolica, a caldo, lo trasforma prima in cloruro di allile, $CH_2-CH-CH_2Cl$, e poi in etere etilallico: $CH_2-CH-CH_2-(OC_2H_5)$.

Per l'azione dell'acido bromidrico sul bromuro di allile si forma (V. l. c.) tanto il bromuro di propilene ordinario, quanto il normale; con l'acido cloridrico concentrato ed il cloruro di allile, scaldando in tubi chiusi a 100° diciott'ore, l'A. ha solamente avuto $CH_3-CHCl-CH_2Cl$.

Cloropropilol. L'A. ha dato questo nome al composto $CH_3-CH_2-CHCl_2$, che ha preparato facendo agire l'aldeide propilica purissima (46-47°) sul percloruro di fosforo. Bolle da 84 ad 87°.

Digitized by Google

Analogamente deve formarsi il corrispondente composto bromurato, CH_3—CH_2—
—$CHBr_2$, che l'A. non ha potuto preparare non avendo una sufficiente quantità di aldeide propilica.

J. Chautard — *Classificazione delle strie di assorbimento della clorofilla; strie occidentali*, p. 1273-1275.

Joulie — *Assimilabilità dei soprafosfati e sua misura*, (Estratto dell' autore) p. 1288-1289.

1. I soprafosfati non sono, come fu già creduto, miscugli di fosfato acido e fosfato di calce, ma contengono invece acido fosforico libero, fosfato acido di calce, fosfato bicalcico e fosfato tribasico inattaccato;

2. La retrogradazione che essi subiscono, invecchiando, dipende dalla formazione lenta di fosfato bicalcico, a spese dell' acido fosforico libero che si fissa sul carbonato e fosfato di calce inattaccati; ed inoltre dal fosfato acido, il quale si sdoppia in acido fosforico libero e fosfato bicalcico;

3. L'assimilabilità dei soprafosfati, dipende dalla quantità di acido fosforico che essi contengono sotto le tre forme dette, tutte tre eminentemente assimilabili, ed aumenta più che diminuire per la disseccazione e l'invecchiamento;

4. La determinazione dell'acido fosforico solubile nell'acqua non dà che una idea molto incompleta dell'assimilabilità dei soprafosfati, perchè non si tiene conto dell'acido fosforico che essi contengono allo stato di fosfato bicalcico, il quale per lo meno è tanto assimilabile, quanto l'acido fosforico solubile;

5. La determinazione dell' acido fosforico solubile nel citrato ammonico alcalino, nelle condizioni descritte (1), dà la misura precisa dell'assimilabilità vera dei fosfati contenute nei letami e nei soprafosfati;

6. Adottando adunque i saggiatori questo metodo si migliorerà la fabbricazione dei soprafosfati, si svilupperà l'industria dei fosfati precipitati e si perfezionerà la fabbricazione dei letami composti, nei quali i fosfati assimilabili sostituiranno necessariamente i fosfati fossili, una volta che gli analisti più non li confonderanno con quest'ultimi.

Mène — *Osservazioni relative ad una comunicazione recente di L'Hôte sulla fabbricazione del solfato ammonico per mezzo dei ritagli azotati*, p. 1307.

Queste osservazioni riflettono spezialmente due punti: 1. il processo non è nuovo essendo stato l'oggetto di una patente privativa rilasciata fin dal 1869 all' A. e Martin. 2. nella pratica non va, come l'hanno mostrato diversi saggi. (V. Gazz. chim. t. III, p. 333).

Is. Pierre e Ed. Puchot — *Studio sull'azione dei principali derivati dell'alcool amilico sopra la luce polarizzata*, p. 1332-1334.

L'alcool amilico di fermentazione esercita un'azione sensibile sulla luce polarizzata e può paragonarsi a quella di una soluzione zuccherata all'1,4 per 0/0, ma in senso inverso. Il valore di questa azione aumenta di 1/3, addizionando l'alcool con circa il 6 per 0/0 di acqua. Gli eteri, ed i composti che si formano ossidando l'alcool amilico col dicromato potassico, deviano tutti la luce polarizzata nello stesso senso della soluzione di zucchero. Per l'aldeide pura, questa deviazione è uguale a quella di una soluzione di zucchero cristallizzato al 1 per 0/0; ma il grado di purezza dell'aldeide ha una grande influenza sull'ampiezza della deviazione: l'aldeide bruta, non purificata e satura di acqua, infatti, ha una deviazione tre volte più grande della pura ed il potere rotatorio di questa ultima, anch'essa satura di acqua, è sensibilmente inferiore a quello dell'anidra.

Diamo la tavola delle deviazioni, rapportate al saccherimetro ottico di Soleil, dei derivati dell'alcool amilico. In essa è dato il segno + alle deviazioni nello stesso senso di quella dello zucchero cristallizzato, ed il — a quelle in senso inverso.

(1) *In questo estratto l'A. non le trascrive.*

Digitized by Google

	Densità a zero	*Temperatura di ebollizione*	*Deviazione*
Valerianato amilico	0,874	190°	+ 40°
Butirato amilico	0,8769	170,3	+ 8,5
Valerianato butirico	0,8884	173,4	+ 3
Valerianato propilico	0,8862	157	+ 9
Valerianato etilico	0,886	135,5	+ 12,5
Valerianato metilico	0,9005	117,5	+ 8,5
Acido valerianico monoidrato	0,947	178	+ 5
Alcool amilico anidro	0,8255	130	— 8,5
Alcool amilico al 6 per 0/0 di H_2O	»	»	— 11
Aldeide amilica pura	0,8209	92,5	— 6
Aldeide *bruta* idrata	»	»	+ 18

Dalla quale risulta:

1. L'esistenza di un potere rotatorio in tutti derivati amilici studiati dagli autori;

2. L'acido valerico può conservare la sua attività combinandosi con le molecole inattive, e questa attività può anche aumentare;

3. Lo stesso avviene con l'alcool amilico idrato;

4. L'isomeria dei composti non implica l'eguaglianza del potere rotatorio.

Gli autori, nelle varie reazioni alle quali han sottoposto l'alcool amilico puro ordinario di fermentazione, non hanno osservato la produzione del secondo alcool amilico segnalato dal Pasteur.

E. Duvillier — *Ricerca e determinazione del solfato piombico contenuto nei cromati di piombo del commercio;* p. 1352-1353.

Si scaldano leggermente in un pallone assai grande, 1 parte di cromato di piombo, 2 a 3 p. di acido nitrico della densità di 1,42, 1 a 2 p. di acqua stillata ed 1/4 di alcool.

La reazione è vivissima; una volta compita, si scacciano, scaldando, tutti i vapori nitrosi. Nel pallone resta un liquido violetto, miscuglio di nitrato di piombo, di nitrato cromo e un precipitato bianco di nitrato piombico, che può contenere solfato dello stesso metallo. Aggiungendo dell'acqua e facendo bollire, se il precipitato non contiene solfato, si scioglie tutto; nel caso inverso, onde determinare il solfato, si svapora a secchezza, ma badando non scaldare troppo acciocchè non si scomponga il nitrato di cromo, e si riprende con acqua; il solfato di piombo che si precipita si raccoglie e si pesa.

Questo metodo, che dà risultati ordinariamente di una approssimazione sufficiente, può applicarsi a tutti i cromati.

E. Duvillier — *Azione dell'acido nitrico sul cromato di piombo;* p. 1353-1354.

Contrariamente all'asserzione di Vauquelin (Annales de Chimie et de Physique, 1 serie. t. XXV, p. 194), dall'esperienze dell'A. risulta che l'azione dell'acido nitrico sul cromato di piombo non si limita ad una semplice soluzione, ma essa invece è analoga a quella esercitata sul cromato baritico; con questa sola differenza che aggiungendo dell'acqua ad una soluzione di cromato piombico nell'acido nitrico, il cromato si riprecipita.

Trattando il cromato di piombo con acido nitrico, si mette in libertà acido cromico; e se il trattamento si fa impiegando per un peso di cromato il doppio di acido, si ottiene una soluzione di acido cromico contenente solo il 2 per 0/0 circa di ossido di piombo.

G. Hinrichs — *Sulla rotazione molecolare dei gas;* p. 1357-1360.

Di questa memoria non è capace di un breve estratto.

A. Brown e Th. Fraser — *Osservazione relativa ad una nota recente di*

Digitized by Google

Rabuteau, sugli effetti tossici dei joduri di tetrametilammonio e di tetramilammonio; p. 1361.

Gli autori, riferendosi ad una memoria già da loro pubblicata, fanno notare che eglino non solamente hanno segnalato l'azione paralizzatrice dei sali di tetrametilammonio e di altri corpi di costituzione analoga, sugli organi terminali dei nervi motori, ma che sono arrivati a questa conclusione generale, che cioè questa azione sia una proprietà generale dei sali delle basi ammonio. (V. Gazz. Chim. t. III°, p. 330) e Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, may 17, 1869).

F. Fouqué — *Risultati generali dell' analisi delle sorgenti geiseriane dell' isola di S. Michele* (Azzorre); p. 1361-1364.

A. Oglialoro

Berichte der deutschen chemishen Gesellschaft

Anno V, 1873, t. V, dal n° 5, al n° 8

---

71. **W. Weith** — *Relazioni fra i solfocianati aromatici ed i cianuri*, p. 210.

Trasformazione del cianuro di fenile in solfocianato e rispettivamente in solfocarbanilide. Scaldando leggermente per 2 o 3 ore un miscuglio di anilina, cloroformio e potassa alcoolica con solfo si produce abbondantemente della solfocarbonanilide, da cui per l'azione di HCl può aversi il solfocianato fenico.

Una esperienza diretta di trasformazione del cianuro di fenile senza anilina in solfocianato non diede buoni risultati per ciò che concerne il rapporto quantitativo.

Solfocarbotoluide dal cianuro di tolile. Si ottiene come nell'operazione precedente sostituendo all'anilina la toluidina.

Benzonitrile e solfo. Non vi ha azione alcuna.

Desolfurazione del solfocianato fenilico. Scaldando questo composto con polvere di rame a 180-200°, esso perde completamente lo zolfo, però il cianuro fenilico che dovrebbe prodursi si trasforma nel suo isomero il benzonitrile.

Trasformazione del cianuro di fenile in benzonitrile. Gauthier aveva già indicato che i cianuri della serie grassa si trasformano nei corrispodenti nitrili per l' azione del calore; lo stesso ha luogo pel cianuro di fenile, il quale scaldato per 2 o 3 ore a 200-220° si trasforma in benzonitrile.

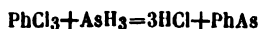
72. **R. Fittig** — *Sull'alcool fenilpropilico*, p. 214.

L'autore ha esaminato insieme a R. Krügener l'azione dell'amalgama di sodio sopra una soluzione acquosa d'alcool cinnamico ed ha ottenuto un idrocarburo, bollente a 165-170°, della composizione dell' allilbenzina, e che forma un bibromuro fusibile a 66°,5; in questa reazione si forma inoltre come ha constato L. Bügheimer, il quale ha continuato le esperienze cennate, un alcool bollente a 234-235°, che fornisce all'ossidazione acido idrocinnamico e che perciò non é altro che l'alcool fenilpropilico $C_6H_5.CH_2CH_2.CH_2.OH$.

Bügheimer ha inoltre osservato nella distillazione frazionata dell'alcool cinnamico grezzo ottenuto dallo stirace, la presenza di un altro alcool, perfettamente identico all'alcool fenilpropilico sopracennato.

73. **J. V. Janowscky** — *Studj sull'idrogeno arsenicale*, p. 216.

Facendo agire a freddo l'idrogeno arsenicale secco sul tricloruro di fosforo si forma per la seguente equazione:

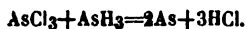
$$PhCl_3+AsH_3=3HCl+PhAs$$

un fosfuro di arsenico, corpo rosso bruno, che l'acqua scompone e che il solfuro di

Digitized by Google

carbonio scioglie in piccola quantità: la potassa, la barite e l'ammoniaca lo scompongono, specialmente a caldo, in idrogeno fosforato, idrogeno arseniato, acido fosforoso, acido arsenioso e arsenico metallico: scaldato all'aria brucia, fuori il contatto dell'aria dà un sublimato prima di fosforo quindi di arsenico. Il fosfuro di arsenico di Landgrebe è secondo l'autore un miscuglio.

Il prodotto dell'azione dell'acqua sul fosfuro d'arsenico è un composto fiocсoso della composizione $As_3P_2O_2$.

Interessante è anche la scomposizione dell'idrogeno arsenicale in contatto del tricloruro di arsenico; si depone arsenico e si forma HCl.

$$AsCl_3+AsH_3=2As+3HCl.$$

Il miglior modo di preparare l'idrogeno arsenicale è secondo l'autore quello di fare agire l'acqua o meglio un acido molto diluito sull'arseniuro di sodio, ottenuto scaldando il sodio in una corrente d'idrogeno arsenicale svolto con zinco arsenifero.

L'autore termina accennando che non è esatto di considerare come arseniuro d'idrogeno solido qualunque residuo ottenuto sciogliendo gli arseniuri negli acidi, però il residuo ottenuto cogli arseniuri potassico o sodico scomposti con acqua, è realmente un arseniuro d'idrogeno della composizione AsH.

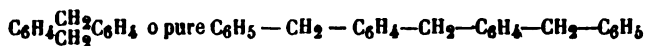
74. **A. Baeyer** — *Sopra i composti delle aldeidi e degli alcooli cogli idrocarburi aromatici*, p. 220.

I. *Aldeide formica ed idrocarburi aromatici.* Nei prodotti di condensazione dell'aldeide formica con gl'idrocarburi, invece dell'aldeide pura può adoperarsi il composto acetico di essa, perchè l'acido solforico concentrato separa già a freddo l'acido acetico. L'acetale dell'aldeide formica, ossia il metilal, si comporta similmente, ciò che mostra che già a freddo è messa in libertà l'aldeide, sebbene non si formi formaldeide nè gassosa nè solida, ma un composto di essa con acido solforico analogo al solfato di clorale; scaldando il miscuglio di metilal con H_2SO_4 concentrato si manifesta l'odore dell'aldeide formica e si produce un sublimato della sua modificazione solida.

Formaldeide e benzina. Un miscuglio di gr.40 metilato, gr.120 benzina e gr.400 di acido acetico fu mischiato con altro miscuglio di volumi eguali di acido acetico e solforico, e quindi fu abbandonato per 24 ore; dopo si aggiunsero 2 kil. di H_2SO_4 raffreddando, e la massa dopo alcune ore fu versata nell'acqua ed agitata con etere.

Furono così ottenuti tre prodotti 1) difenilmetane; 2) l'idrocarburo fondente a 83-84° considerato da Zincke come benzina dibenzilata I; 3). Un terzo idrocarburo pure solido e bollente a temperatura ancora più elevata e che è probabilmente un miscuglio.

Formaldeide e difenilmetane. Si forma un idrocarburo cristallizzato in fogliuzze e fondente a 90°, che può rappresentare con una delle due formole:

$$C_6H_4{}^{CH_2}_{CH_2}C_6H_4 \text{ o pure } C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_5$$

Formaldeide e difenile producono un idrocarburo che si depone dal cloroformio in piccoli cristalli.

II. *Prodotti di sostituzie delll'aldeide ed idrocarburi aromatici.*

Cloral e benzina. Il composto ottenuto in questa reazione si scompone per l'azione della potassa alcoolica in HCl e difenildicloroetilene $(C_6H_5)_2.C.CCl_2$, che cristallizza in grossi prismi fusibili a 80.

Dicloraldeide e benzina. Per ottenere questo composto si mischia bicloroacetale con benzina e H_2SO_4; cristallizza facilmente e si comporta come quello del cloral.

III. *Alcooli ed idrocarburi aromatici.* Gli alcooli si comportano come le aldeidi,

Digitized by Google

particolarmente l'alcool allilico: l'autore ha ottenuto fin' ora idrocarburi bollenti ad alta temperatura e non cristallizzabili.

75. **J. Grabowscki** — *Sopra alcuni composti della naftalina*, p. 224.

La naftalina si comporta col cloral, come ha trovato Baeyer per la benzina, fornendo un composto $CCl_3.CH(C_{10}H_7)_2$, che anch'esso perde HCl per l'azione della potassa alcoolica.

76. **J. Grabowscki** — *Azione dell'acido solforico sul cloral*, p. 225.

Aggiungendo acido solforico al cloral il miscuglio dopo un certo tempo si rapprende in una massa cristallina della composizione $C_8H_{16}Cl_{12}O_{11}S_2 = 4C_2Cl_3HO + 2SO_4H_2 - H_2O$. L'acqua e l'alcool non lo decompongono a freddo; dall'etere cristallizza inalterato in aghi.

Facendo arrivare i vapori di anidride solforica sul clorale si ottiene pure un composto che è però diverso dal precedente e che sembra potersi cristallizzare dall'alcool senza scomposizione.

77. **Max Mueller** — *Studj sull'acido monoclorosolforico*, p. 227.

Nella preparazione di questo composto si formano acido metafosforico e HCl e non ossicloruro di fosforo, in modo che la reazione deve esprimersi così:

$$PCl_5 + H_2SO_4 = HClSO_3 + POCl_3 + HCl$$
$$POCl_3 + 2H_2SO_4 = 2HClSO_3 + PO_3H + HCl$$

Lo stesso composto può prepararsi pure come è noto facendo assorbire HCl dal SO_3 ed in ambo i casi è perfettamente identico.

Essendo possibile per un corpo di questa composizione, nel caso in cui l'acido solforico abbia una struttura dissimetrica, due diversi isomeri:
Cl—S—O—O—OH ed HO—S—O—OCl, l'autore ha cercato di stabilirne la costituzione; ma non è pervenuto a risultati definitivi.

Egli ne ha preparato dei sali, facendolo agire sopra i cloruri metallici, e degli eteri. L'etilene si combina facilmente coll' acido clorosolforico formando un liquido che alla pressione di 100mm. bolle fra 93 e 95°, ed al quale possono attribuirsi le due formole:

$$C_2H_5.O.S-O.O-Cl \text{ ovvero } Cl-S-O-O-OC_2H_5$$

Secondo la prima non è altro che il cloruro dell'acido etilsolforico e perciò scomponendosi coll'acqua dovrebbe fornire quest'ultimo. Ora siccome ciò non ha luogo bisogna ammettere come vera la seconda formola; e stabilire quindi che nell'acido clorosolforico il cloro sia unito allo zolfo.

Facendo assorbire il cloruro d'etile dall'anidride solforosa si ottiene l'etere dello acido clorosolforico mischiato ad un'altra sostanza solubile nell'acqua, da cui può ottenersi un sale baritico della composizione dell'isetionato. L'autore ha direttamente provato che questo corpo da cui si forma l'acido della composizione dell'isetionico è il prodotto dell'azione dell'anidride solforica sull'etere dell'acido clorosolforico.

Per quanto concerne le proprietà dei sali del nuovo acido, l'autore ha trovato differenze con quelle dell'acido isetionico, che è inclinato ad attribuire a delle indicazioni inesatte intorno all'ultimo.

78. **K. Heumann** — *Esperienze di corso sulla combustione*; p. 231.

79. **J. Thomsen** — *Ricerche sopra alcuni mezzi di ossidazione e di riduzione*; p. 233.

80. **J. Thomsen** — *Sulle costanti relative di affinità*; p. 239.

81. **F. Heilly** — *Sull'acido aconico*; p. 242.

L'acido aconico $C_5H_4O_4$ fu ottenuto dal Kekulè dal bibromopiruvico per eliminazione di 2HBr e la sua formola fu dedotta dall'analisi dei suoi sali di sodio e bario;

Digitized by Google

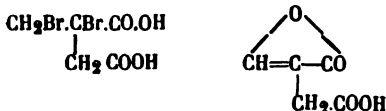
l'autore ha analizzato l'acido libero ed ha ottenuto risultati che si accordano con la formola data dal Kekulè. L'acido aconicc cristallizza bene ed è solubilissimo nell'acqua, l'alcool e l'etere; si fonde a 154°: i suoi sali ad eccezione di quello d'argento sono solubili nell'acqua.

L'autore ha esaminato i seguenti: $C_5H_3NaO_4+3aq$; $(C_5H_3O_4)2Ba+2^1/_2H_2O$; $(C_5H_3O_4)_2Zn+8aq$; $(C_5H_3O_4)_2Cu+4aq$; $C_5H_3AgO_4$. L' aconato metilico ottenuto per l' azione del joduro metilico sul sale argentico cristallizza dall'etere in lunghi aghi e si fonde a 85°.

L'anidride acetica non reagisce sull'acido aconico; scaldandolo con acqua di barite si scompone in succinato e formiato e nel sale baritico insolubile di un nuovo acido che è probabilmente formato dalla combinazione degli elementi di una molecola di acqua con una d'acido aconico.

L'autore attribuisce le seguenti formole nell'acido bibromopirotartrico ed all'acido aconico:

$$CH_2Br.CBr.CO.OH \quad | \quad CH_2\,COOH$$

$$\overset{\diagup O \diagdown}{CH{=}C{-}CO} \quad | \quad CH_2.COOH$$

82. **M. Ballo** — *Sopra l'azione dell'ossalato etilico sulla naftilammina;* p. 267.

La reazione è diversa secondo che le sostanze si facciano reagire allo stato secco o in soluzione alcoolica. Scaldando per 2 o 3 ore a b. m. in presenza di alcool si produce il *sale di naftilammina dell'acido naftilossaminico* $C_2O_2{}^{NH.C_{10}H_7}_{OH}C_{10}H_7NH_2$; esso è solubile nell'alcool e nell'acqua bollente e cristallizza in magnifici aghi bianchi fusibili a 154°. Se invece le due sostanze si fanno bollire allo stato secco allora si forma l'*etere etilico dell'acido naftilossamico* $C_2O_2{}^{NH.C_{10}H_7}_{OC_2H_5}$, il quale cristallizza dall'alcool in aghi aggruppati fusibili a 106°.

L'autore ha ottenuto pure l'*acido naftilossaminico* isolato, sciogliendo a caldo in HCl diluito il suo sale di naftilammina sopraccennato; allora pel raffreddamento si deposita l'acido in sottili aghi riuniti: si può pure ottenere saponificando il suo etere con la barite e scomponendo il sale baritico formato con H_2SO_4 diluitissimo: l'autore ne ha esaminato i sali di potassio, bario e calcio.

Mischiando soluzioni alcooliche di ossalato metilico con naftilammina alla temperatura ordinaria si ottiene ossalato neutro di naftilammina.

83. **E. Schulze** — *Sulla composizione del sudiciume della lana;* p. 251.

84. **C. Engler e A. Leist** — *Sull'acetocinnamone e sopra un altro prodotto che si ottiene nella distillazione secca del cinnamato coll'acetato calcico;* p. 254.

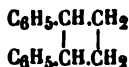
Sottoponendo a distillazioni frazionate il prodotto della reazione cennata si può isolare l'*acetoccinnamone* dalle parti bollenti fra 220 e 270°: esso è un liquido leggermente colorato in giallo, che boile a 240-241° ed ha il p. sp. di 1,008: si combina col bisolfito sodico; trattato con acido nitrico e sottoposto ad ossidazione il derivato ottenuto si ottiene un miscuglio di acidi contenente dell'acido metanitrobenzoico. Coll'idrogeno nascente fornisce *alcool benzolpseudobutilico* $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$, isomero del timol, del cimofenol e dell'alcool cuminico; è una sostanza solida fusibile a 68°.

Le parti del prodotto grezzo bollenti sotto 220° contengono benzina, toluene, un idrocarburo bollente a 119° che sarà esaminato in seguito, e del stirol.

Le porzioni poi bollenti fra 290 e 330° depongono dopo un certo tempo delle ta-

Digitized by Google

vole cristalline della composizione CH e che costituiscono perciò un polimero dello stirol, forse

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CH_2 \\ \quad\quad\;\; | \quad\; | \\ C_6H_5.CH.CH_2 \end{array}$$

Questo idrocarburo si fonde a 117°.

85. **C. Engler e A. Leist** — *Ancora un nuovo metodo per preparare gli acetoni;* p. 257.

Si può ottenere l'acetocinnamone sciogliendo del sodio nell'aldeide cinnamica e facendovi quindi agire il joduro metilico, o pure scaldando aldeide cinnamica, alcool metilico e cloruro di zinco; quest'ultimo metodo che è simile a quello proposto dai Merz e Kollarits dà poco prodotto ed è stato dagli autori tentato per ottenere altri acetoni; però le esperienze da loro fatte con l'aldeide benzoica ed il fenol o l'alcool metilico non hanno dato risultati soddisfacenti.

86. **L. Henry** — *Ricerche sui derivati eterei degli alcooli ed acidi poliatomici;* p. 259.

Sulla metilmonocianidrina $CN.CH_2(OH)$. L'autore in vista delle difficoltà che si presentano per preparare il composto sopracennato, ossia il nitrile dell'acido glicolico, ha invece ottenuto un suo derivato ossia il nitrile dell'acido etilglicolico $CN.CH_2(C_2H_5O)$ distillandó sull'anidride fosforica l'amide dell'acido etilglicolico. Esso è un liquido scolorito che bolle a 134-135° ed ha a 6° la densità di 0,918: si combina con HBr gassoso formando un composto cristallizzato; scaldato con le basi o gli acidi svolge NH_3 e fornisce acido etilglicolio.

87. **A. W. Hofmann** — *Studj sui derivati violetti della rosanilina;* p. 263.

F. Hobrecker in Crefeld da breve prepara per l'azione del cloruro di benzile e del joduro di metile sulla rosanilina in soluzione nell'alcool metilico, una sostanza colorante violetta che si distingue per la facilità con cui cristallizza. L'autore ha esaminato tale sostanza ed ha trovato che deve considerarsi come il *jodometilato della rosaninilina tribenzilata* cioè

$$C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3CH_3J.$$

88. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 10 marzo 1873;* p. 265.

89. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 15 marzo;* p. 268.

90. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda;* p. 271.

91. *Titoli della memorie pubblicate nei recenti giornali di chimica (febbraro-marzo);* p. 273.

92. **F. Tiemann** — *Critica dei metodi di analisi dell'acqua;* p. 278.

93. **C. Osterland e P. Wagner** — *Studj sulle ceneri del Vesuvio;* p. 285.

Come è noto Scacchi ha annunziato l'opinione che le ceneri vulcaniche sono prodotte da ciò che le particelle solide racchiuse nella lava liquida (leucite per la lava del Vesuvio) vengono sprigionate e sparse nell'aria da forti correnti di vapore, mentre Rammelsberg avendo trovato per la composizione di una di queste ceneri del Vesuvio la stessa composizione che per la lava, suppone che le ceneri siano lava dispersa. Gli autori hanno analizzato una cenere del Vesuvio raccolta in Napoli nel 18 aprile 1872 e vi hanno trovato i seguenti risultati, che si accordano sensibilmente con quelli di Rammelsberg:

Digitized by Google

	I.	II.
Acido selicico	47,53	47,75
Allumina	24,95	24,87
Ossido ferrico	4,90	4,83
Ossido ferroso	3,60	—
Magnesia	3,33	3,70
Calce	14,85	12,94
Potassa e soda	1,41	—
Acido fosforico	6,90	—
	99,47	

94. **A. W. Hofmann** — *Sulla preparazione del joduro di fosfonio;* p. 286.

L'autore nelle sue ricerche sulle fosfine avendo avuto bisogno di grandi quantità di joduro di fosfonio ha studiato i metodi di preparazione di tale composto ed ha trovato che nel miglior modo può ottenersi come segue:

Si pesa gr.400 di fosforo, gr.680 di jodio secco e gr.240 di acqua; s'introduce il fosforo in una storta tubulata della capità di 1 litro, si scioglie in un peso eguale di CS_2 secco e raffreddando bene vi si aggiunge il jodio per piccole porzioni; quindi si distilla completamente il CS_2 al bagno maria. Fatto ciò si comincia a far cadere l'acqua a poco a poco per mezzo di un imbuto a chiavetta; scaldando leggermente e facendo passare una corrente lenta di CO_2; il joduro di fosfonio che così si sublima si raccoglie in un tubo di vetro attaccato al collo della storta e della lunghezza di m. 1,3 a 1,5 e del diametro di 3 a 4 centimetri. L'operazione dura da 8 a 9 ore.

95. **A. W. Hofmann** — *Sulle fosfine delle serie propilica, butilica ed amilica*, p. 292.

Perciò che concerne i metodi di preparazione e di separazione di queste basi l'autore ha operato precisamente come per la serie metilica ed etilica; perciò ci limiteremo a descrivere le proprietà dei nuovi corpi.

Serie propilica. L'autore ha adoperato per queste ricerche il joduro d' isopropile ottenuto dalla glicerina. La *fosfina isopropilica primaria* è un liquido di un odore penetrante, che brucia all' aria e bolle a 41°; è insolubile nell'acqua, e si scioglie nell'alcool, l'etere e gli acidi concentrati. La *diisopropilfosfina* è un liquido che bolle a 118°, ed ha come la primaria una grande affinità per l' ossigeno. La *triisopropilfosfina* si ottiene scaldando la precedente con joduro d'isopropile a 120° ed è anche liquida; si combina col CS_2 formando un composto solido rosso: fatta digerite con nuovo joduro d'isopropile si trasforma in *joduro di tetraisopropilfosfonio*, che cristallizza dall'acqua in ottaedri o cubi bianchi.

Serie butilica. Anche in questa serie fu adoperato il composto iso. La *butilfosfina* bolle a 62°; la *dibutilfosfina* bolle a 153°; la *tributilfosfina* a 205°. Il joduro di tetrabutilfosfonio non fu ottenuto.

Serie amilica. La *monoamilfosfina* è un liquido bollente a 106°; la *diamilfosfina* bolle fra 210 e 210; la *triamilfosfina* bolle verso 300°. Il *joduro di tetrabutilfosfonio* è una massa cristallina.

Fosfine miste. L'autore ha preparato la *metilpropilfosfina*, la *propilbutilfosfina* e *l'etilpropilbutilfosfina*: la prima bolle a 78-80°, la seconda a 139-140°, e l'ultima a circa 190°

Ioduri quadernari misti. Furono preparati il *joduro di metiltributilfosfonio* e quello di *metiletilpropilbutilfosfonio.*

96. **A. W. Hofmann** — *Formazione di fosfine coll'ajuto di processi di riduzione*, p. 301.

L'autore allo scopo di ottenere delle fosfine analoghe alla diamine ha scaldato insieme bromuro di etilene, joduro di fosfonio ed ossido di zinco; ettenne però anche in tal caso dell'etilfosfina ciò che indica che il bromuro di etilene dovette prima

Digitized by Google

ridusi lo bromuro d'etile. Analogamente col cloroformio ottenne metilfosfina; come pure si ottiene sempre benzilfosfina adoperando indifferentemente cloruro di benzile, clorobenzol o toluene triclorurato.

Inoltre si ottiene propilfosfina adoperando joduro di allile.

97. **A. W. Hofmann** — *Osservazioni ulteriori sugli acidi fosfinici,* p. 303.

Ossidando il cloridrato d'isopropilfosfina si ottiene *l' acido isopropilfosfinico* $C_3H_7.H_2PO_3$, che costituisce una massa simile alla paraffina fusibile fra 60 e 70°; il suo sale argentico è un precipitato bianco amorfo della formola $C_3H_7.Ag_2PO_3$. *L'acido diisopropilfosfinico* si ottiene sotto forma di un composto oleoso ossidando da diisopropilfosfina.

L'*acido isobutilfosfinico* costituisce una massa solida solubile nell'acqua e l'alcool e fusibile a 100°: il *dibutilfosfinico* è un olio insolubile.

L'*acido amilfosfinico* si scioglie poco nell'acqua fredda, facilmente in quella calda; cristallizza in fogliuzze rombiche madreperlacee e si fonde a 160°.

Nella preparazione della triamilfosfina, forse a causa di un poco d'aria che non può escludersi, si forma sempre un poco di una sostanza bollente a temperatura molto alta e che cristallizza pel raffreddamento; tale sostanza è *ossido di triamilfosfina*; si scioglie in alcool e da questa soluzione è precipitato dall'acqua allo stato cristallino; si fonde a 60-65°

Cloruri degli acidi metilfosfinici. L'acido metilfosfinico trattato con PCl_5 dà un cloruro CH_3Cl_2PO, sostanza cristallina fusibile a 32° e bollente a 163°, il quale è scomposto dall'acqua con una estrema violenza.

Dall'acido dimetilfosfinico si ottiene analogamente un cloruro $(CH_3)_2ClPO$, fusibile a 66° e bollente a 204°.

98. **A. W. Hofmann** — *Sulla propilendiamina,* p. 308.

Si ottiene scaldando il bromuro di propilene con ammoniaca alcoolica per 4 o 5 giorni a 100°, trattando con potassa e distillando; passano prima l'ammoniaca e l'alcool e quindi una sostanza oleosa, la quale rettificata prima sulla potassa e poi sul sodio per disidradarla completamente, costituisce la propilendiamina $C_3H_6.H_4N_2$: è un liquido che bolle a 119-120° del p. sp. a 15° di 0,877; assorbe l'acido carbonico dall'aria.

La propilendiamina lasciata in contatto lungamente colla potassa, prima di essere trattata col sodio, contiene $1/_2$ mol. d'acqua quantunque abbia lo stesso punto di ebollizione di quella anidra.

L'autore ha esaminato alcuni sali di questa base.

99. **E. Mylius** — *Sopra alcuni derivati isobutilici dell' acido carbonico*, p. 312.

Il *solfoetildiossicarbonato butilico* $\left.\begin{matrix}C_2H_5S\\C_4H_9O\end{matrix}\right\}CO$ si ottiene facendo gocciolare l'etere clorobutilcarbonico sull'etilsolfuro sodico; è un liquido bollente fra 190-192° e del p. sp. a + 10° di 0,9939: la potassa alcoolica lo scompone in mercaptan, alcool butilico e carbonato potassico;coll'ammoniaca dà mercaptan e butilcarbonato, fusibil e a 56°.

Il *solfobutildiossicarbonato etilico* $\left.\begin{matrix}C_4H_9S\\C_2H_5O\end{matrix}\right\}CO$, isomero al precedente, si ottiene dall'etere clorocarbonico e il butilsolfuro sodico: ha la stessa densità e lo stesso punto di ebollizione del precedente; però con l'ammoniaca fornisce butilmercaptan e uretana, e con la potassa il primo di questi composti, alcool ordinario e carbonato: bollito con una soluzione alcoolica di solfidrato potassico fornisce butilmercaptan, alcool, idrogeno solforato e carbonato potassico.

Il *trisolfocarbonato butilico* $\left.\begin{matrix}C_4H_9S\\C_4H_9S\end{matrix}\right\}CS$ si prepara trattando con joduro butilico il trisolfocarbonato potassico, ed è un liquido oleoso rosso bollente a 285-290°

Il *butiltrisolfocarbonato sodico* $\left.\begin{matrix}C_4H_9S\\NaS\end{matrix}\right\}CS$ si ottiene combinando il butilsolfuro sodico con solfuro di carbonio: è solubile nell'acqua e l'alcool, e dall'ultimo cristallizza in aghi gialli riuniti.

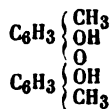
Digitized by Google

100. **G. A. Barbaglia** — *Sull'azione del cloro sopra l'aldeide isobutilica;* p. 317.
Facendo passare del cloro sull'aldeide isobutilica ben raffreddata, si ottiene un prodotto bollente a 120°, la cui analisi e densità di vapore conducono alla formola C_3H_5ClO del monocloroacetone e dell'epicloridrina, o pure dell'aldeide propilica clorurata, cosa che sembra più probabile giacchè il composto cennato sebbene rassomigli molto nei suoi caratteri tanto all'epicloridrina che al monocloroacetone, pure ha caratteri di un'aldeide, riduce i sali di argento e si combina coi bisolfiti. Ossidato con acido nitrico dà una sostanza ben cristallizzata in tavolette o prismi fusibili a 110°, della composizione $C_3H_4ClNO_3$, la quale scaldata a 100° con acqua si trasforma in un altro corpo molto bene cristallizzato e fusibile a 171°.

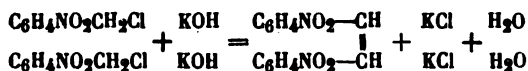
101. **E. Sell** — *Studj sui solfacianati* p. 322.
Facendo passare nel solfocianato etilico diluito con etere e raffreddata, una corrente di cloro secco, si separa una sostanza solida giallastra, la quale non potè essere analizzata per la sua poca stabilità; però trattandola con idrato sodico essa si trasforma in un olio bruno pesante che dopo poco tempo cristallizza; questi cristalli spremuti fra carta e cristallizzati dall'alcool si presentano in magnifiche tavole esagonali, si fondono a 42°, sono insolubili nell'acqua ed hanno la composizione $(C_2H_5.CSN)_2O$ di 2 mol. di solfocianato etilico più 1 at. di ossigeno.

102. **R. Biedermann e W. A. Pike** — *Sull'acido cresotico;* p. 323.
L'acido cresotico fu preparato partendo dal cresol del carbon fossile, col metodo di Kolbe. Purificato con cura si fonde a 174°, mentre Kolbe aveva indicato 153°: cristallizza dall'acqua calda in aghi splendenti; la sua soluzione è colorata in violetto intenso dal Fe_2Cl_6; il suo etere metilico ottenuto trattando con CH_3I il sale argento è un liquido che bolle a 236-237°.

103. **R. Biedermann** — *Sopra alcuni derivati del cresol,* p. 325.
I chimici che hanno studiato l'azione del cloro sul cresol hanno sempre ottenuto prodotto bruni catramosi; l'autore nella speranza di ottenere un prodotto clorurato contenente il cloro nella catena laterale fa agire il cloro sul cresol in vapore; distillando il prodotto della reazione e raccogliendo fra 235-245° si ottiene un liquido che raffredda in un miscuglio frigorifero, lascia deporre lunghi aghi, fusibili a 56° della composizione del *monoclorocresol:* le reazioni di questo prodotto sembrano però indicare che il cloro vi sia contenuto nel nucleo della benzina.
L'autore ha pure preparato col metodo di Duclos l'acido cresolsolforico; l'esame dei suoi sali porta ad ammettere che sia identico all'acido cresolsolforico di Engelhardt e Latschinoff. Fondendo il sale potassico di quest'acido con potassa non si ottiene orcina, l'autore ha però isolato dai prodotti della reazione dell'acido protocatetico, ciò che indica che il gruppo CH_3 fu ossidato in COOH per la fusione con la potassa.
L'autore infine trattando il cresol con jodio ed acido jodico ne ha preparato un derivato jodurato, il quale scaldato con potassa alcoolica a 250-300° non dà nemmeno orcina, ma una sostanza che sembra corrisponda alla composizione:

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\right. \quad O \quad C_6H_3\left\{\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}\right.$$

104. **J. Strakosch** — *Sopra alcuni nuovi termini del gruppo stilbenico,* p. 328
Scaldando il cloruro di nitrobenzile con potassa alcoolica si forma del dinitrostilbene per la seguente equazione:

$$\begin{matrix}C_6H_4NO_2CH_2Cl\\C_6H_4NO_2CH_2Cl\end{matrix} + \begin{matrix}KOH\\KOH\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4NO_2-CH\\ \| \\C_6H_4NO_2-CH\end{matrix} + \begin{matrix}KCl\\KCl\end{matrix} + \begin{matrix}H_2O\\H_2O\end{matrix}$$

Digitized by Google

Questo composto si presenta in aghi splendenti gialli, poco solubili nell' alcool, quasi insolubili nell'etere, e solubili nella nitrobenzina e nell'acido acetico bollente; può sublimarsi e si fonde ad una temperatura superiore a 280°. Il miglior modo di prepararlo consiste nel disciogliere il cloruro di nitrobenzile nell' alcool bollente ed aggiungere un eccesso di soluzione acquosa di potassa; si separa allora sotto forma di fiocchi gialli, che poi si cristallizzano dalla nitrobenzina.

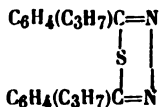
Facendo bollire il dinitrostilbene per poco tempo con una soluzione alcoolica di solfuro ammonico si forma *l'amidonitrostilbene* $C_{14}H_{10}NO_2NH_2$ che cristallizza dalla nitrobenzina bollente in foglie cristalline rossoporpora, il cui punto di fusione è situato a 229 230°, e che si sublimano a più alta temperatura. L' acido cloridrico bollente lo scioglie e pel raffreddamento ne depone un cloridrato cristallino giallo instabilissimo.

L'amidonitrostilbene bollito con una soluzione alcoolica di solfuro ammonico si trasforma in *diamidostilbene;* esso forma foglie splendenti che inbruniscono all'aria, si fonde a 170° e si sublima in fogliuzze bianche scomponendosi parzialmente; il suo cloridrato, con 2HCl, si presenta in grosse lamine bianche solubili nell'acqua e nell'acido cloridrico bollente; l'autore ha preparato altri sali di questa base.

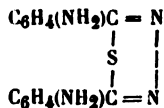
105. **R. Wanstrat** — *Studj sulle tioamidi*, p. 332.

Come è noto Hofmann (*Berichte* II, 645) per l' azione degli alogeni o dell' acido nitrico diluito sopra una soluzione alcoolica di tiobenzamide ha ottenuto un composto $C_{14}H_{10}N_2S{=}2C_7H_7.NS{-}H_4{-}S$, il quale poi per l'azione dell'idrogeno nascente perde completamente lo zolfo e dà una base $C_{14}H_{10}N_2$. L'autore ha esaminato questa reazione per altre tioamidi.

Aggiungendo tintura di jodio ad una soluzione alcoolica di tiocuminamide ha luogo scoloramento istantaneo, si forma HI e si depone S: nella soluzione resta un composto:

$$\begin{array}{l} C_6H_4(C_3H_7)C{=}N \\ \qquad\qquad\quad | \quad | \\ \qquad\qquad\quad S \quad | \\ \qquad\qquad\quad | \quad | \\ C_6H_4(C_3H_7)C{=}N \end{array}$$

ciò che mostra che la reazione è simile a quella che avviene colla benzamide; il nuovo corpo si presenta in lunghi prismi, fusibili a 45°: è insolubile nell' acqua, si scioglie nell'alcool l'etere ecc. sciolto nell'alcool e trattato con Zn e HCl fornisce un idrocarburo solido.

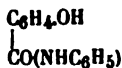
Anche trattando l'amidotiobenzamide con jodo si presenta una reazione simile alla precedente e si forma:

$$\begin{array}{l} C_6H_4(NH_2)C = N \\ \qquad\qquad\quad | \quad | \\ \qquad\qquad\quad S \quad | \\ \qquad\qquad\quad | \quad | \\ C_6H_4(NH_2)C = N \end{array}$$

sostanza fusibile a 128-129°, e che gode di proprietà basiche pronunziate.

106. **R. Wanstrat** — *Studj sui derivati dell'acido salicilico*, p. 336.

Trattando un miscuglio di acido salicilico e anilina con $PhCl_3$, aggiungendo poscia acqua, e cristallizzando il residuo dall' alcool in presenza del carbone animale, che l' autore, essendo che il nome di salicilanilide è stato dato ad un altro composto, chiama *anilide dell'acido salicilico (Salicilsaure-anilide)* e che ha la composizione:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.OH \\ | \\ CO(NHC_6H_5) \end{array}$$

Digitized by Google

Si fonde a 134-135°, e si presenta in piccoli prismi; le basi la trasformano in acido salicilico e anilina; l'acido solforico la scioglie senza alterarla.

In modo simile si ottiene la *nitroanilide dell'acido salicilico*; la quale si fonde a 217-218°, e la *toluide dell'acido salicilico;* quest'ultima cristallizza in prismi bianchi, fusibili a 155-156°.

107. **W. Haarmann** — *Sopra alcuni derivati dell'aldeide salicilica,* p. 338.

Schischkoff scaldando anilina e aldeide salicilica ha ottenuto (Ann. Chem. Pharm. CXIV, 373) la salicilanilide:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_6O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}N$$

L'autore ha esaminato il cianidrato di questa base, il quale si forma aggiungendo acido cianidrico anidro ad una soluzione alcoolica di salicilanilide, o ad un miscuglio di aldeide salicilica e d'anilina: forma cristalli bianchi insolubili nell'acqua, e solubili nell'alcool e l'etere.

La bromosalicilanilide si ottiene trattando l'aldeide bromosalicilica con anilina.

La *saliciloparanitroanilide* si forma con l'aldeide salicilica e la paranitroanilide e si presenta in sottili aghi gialli fusibili a 115°: mischiando nitroanilina, e aldeide salicilica, con acido cianidrico si formano aghi rossi di una sostanza fusibile a 205°.

Facendo reagire del cianuro ammonico con aldeide salicilica allo stato secco si produce una sostanza che cristallizza dall'alcool in aghi rossi, fusibili a 168°, della composizione:

$$C_{29}H_{21}N_3O_3$$

la quale si produce per la seguente equazione:

$$4C_7H_6O_2+2NH_3+HCN=C_{29}H_{21}N_3O_3+5H_2O$$

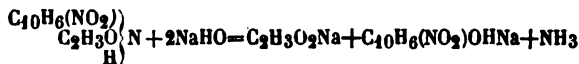
Se invece si scalda con cianuro ammonico una soluzione alcoolica di aldeide salicilica, allora si forma una sostanza simile alla precedente e fusibile a 143° per l'equazione:

$$3C_7H_6O_2+H_3N+HCN=C_{22}H_{18}N_2O_4+2H_2O$$

Quest'ultimo composto coencide con l'*idrocianosalide* rappresentato da Reineck e Beilstein colla formola $C_{22}H_{18}N_2O_3$.

108. **G. Andreoni e R. Biedermann** — *Trasformazione della naftilammina il nitronaftol,* p. 342.

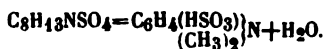
Gli autori hanno prima ottenuto l'acetonaftilamina, di cui trovarono il punto di fusione a 159°: e poscia da questa un prodotto mononitrato in prismi gialli fusibili a 171°. Quest' ultimo, bollito con una soluzione di soda si scompone com' è indicato dall'equazione seguente:

$$\left.\begin{matrix}C_{10}H_6(NO_2)\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N+2NaHO=C_2H_3O_2Na+C_{10}H_6(NO_2)OHNa+NH_3$$

e fornisce *mononitronaftol*, fusibile a 164° e che sembra identico a quello ottenuto prima da Dusart ed esaminato da Darmstälter e Nathan.

109. **G. A. Smyth** — *Sopra i solfacidi delle metilaniline,* p. 344.

L'autore ha ottenuto il monosolfacido della dimetilanilina, il quale è una sostanza ben cristallizzata della composizione:

$$C_8H_{13}NSO_4=\left.\begin{matrix}C_6H_4(HSO_3)\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N+H_2O.$$

Digitized by Google

Il suo sale baritico si presenta in grandi lamine splendenti e contiene 3 mol. di acqua.

110. **A. W. Hofmann e C. A. Martius** — *Sopra una nuova serie di diamine che si ottengono come prodotti secondarj nella fabbricazione della metilanilina*, p. 345.

Gli autori hanno precedentemente esaminato le monoamine terziarie che si formano insieme alla metil e dimetilanilina per l'azione dell'alcool metilico sul cloridrato di anilina; tali ricerche si riferivano al miscuglio di basi messe in libertà dalla calce dal prodotto della cennata reazione compitasi in un autoclave, e trasportate da una corrente di vapor d'acqua.

Però una considerevole quantità di sostanze basiche non viene trasportata in quest'ultimo trattamento, e rimangono sulla soluzione del cloruro di calcio come uno strato bruno galleggiante che si rapprende nell' intenso freddo invernale; gli autori hanno separato questo prodotto, lo hanno bene spremuto, sciolto in HCl per separarlo da una sostanza nera non basica; la soluzione cloridrica trattata con un alcale mette in libertà nuovamente le basi, sotto forma in un olio bruno che dopo pochi momenti si rapprende in una poltiglia cristallina, che spremuta e cristallizza dall'alcool bollente, lascia deporre pel raffreddamento dei cristalli, che sono puri dopo due o tre altre cristallizzazioni e si fondono allora a 83°.

La base così ottenuta è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool freddo, molto nell'etere e nel solfuro di carbonio, si scioglie negli acidi anche deboli; la soluzione di uno dei suoi sali per l'azione degli ossidanti fornisce del chinone; non contiene ossigeno e la sua composizione può esprimersi colla formola:

$$C_{19}H_{26}N_2$$

Cloridrato. È solubilissimo nell'acqua e l'alcool, e dà un cloroplatinato giallo cristallino che si presenta secondo le condizioni con diversa apparenza.

Bromidrato. Non è molto solubile, cristallizza in sottili laminette rombiche.

Iodidrato. È ancor meno solubile del bromidrato e si presenta in grosse lamine.

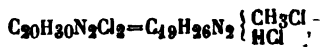
Composto col cloruro di mercurio. Si ottiene aggiungendo ad una soluzione del cloridrato una di sublimato; è un precipitato cristallino, solubile nell'acqua bollente dalla quale cristallizza in belli aghi bianchi della composizione:

$$2(C_{19}H_{26}N_2.2HCl).3HgCl_2.$$

Azione del joduro metilico sulla base. Le due sostanze reagiscono già alla temperatura ordinaria; a 100° la reazione è completa e si ottiene una massa bianca solida, formata da 1 mol. di base con 2 mol. di joduro metilico, la cui soluzione acquosa bollita si scompone perdendo CH_3I e fornendo un joduro della composizione:

$$C_{19}H_{26}N_2.CH_3I$$

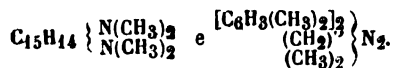
Aggiungendo ad una soluzione acquosa di questo joduro un alcali, esso si precipita inalterato; con l'ossido di argento si forma IAg e un liquido alcalino che assorbe CO_2 dall'aria e che è probabilmente il corrispondente composto idrossilico; il quale neutralizzato con acido cloridrico dà un composto cristallino solubile nell' acqua e l'alcool, che non corrisponde però al jodidrato ma contiene HCl di più, ossia ha la composizione:

$$C_{20}H_{30}N_2Cl_2 = C_{19}H_{26}N_2\left\{\begin{matrix}CH_3Cl\\HCl\end{matrix}\right.$$

che viene confermata da quella del cloroplatinato:

$$C_{19}H_{26}N_2\left\{\begin{matrix}CH_3Cl\\HCl\end{matrix}\right. . PtCl_4$$

Digitized by Google

Dalle esperienze precedenti segue che la base in esame è una diamina terziaria, gli autori propongono per essa una delle due seguenti formule di struttura:

$$C_{15}H_{14}\left\{\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right. \quad e \quad \left.\begin{matrix}[C_6H_3(CH_3)_2]_2\\(CH_2)''\\(CH_3)_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

111. **A. W. Hofmann** — *Sopra i derivati violetti della metilanilina,* p. 352.

112. **Th. Petersen** — *Sulla costituzione dei derivati della benzina*, p. 368. V. Gazz. chim. t. III, p. 320.

113. **H. Landolt** — *Sul potere di rifrazione specifico dell' acido tartrico e dei suoi sali,* p. 379.

114. **A. Ladenburg** — *Sopra composti aromatici contenenti silicio,* p. 379.

Scaldando del mercurio-fenile con cloruro silicico a 300° e sottoponendo a distillazioni frazionate il prodotto della reazione, può separarsi un liquido bollente verso 200° della composizione $SiC_6H_5Cl_3$; questa sostanza, *tricloruro di fenilsilicio o tricloruro silicico benzoilico* è un liquido scolorito, fumante all' aria; bolle a 197; coll'acqua a freddo si scompone lentamente, scaldando o aggiungendo ammoniaca rapidamente, formando acido silico-benzoico: con l'alcool produce l'*etere ortosilico benzoico* $SiC_6H_5(C_2H_5O)_3$.

Quest'ultimo è un liquido bollente a 237° del p. sp. a 0° di 1,0133; all' aria umida o meglio in presenza dell'acqua dà l'*acido silicobenzoico,* il quale ottenuto per questa via sembra identico a quello ottenuto dal cloruro; è solubile nell'etere e nella potassa alcoolica ed acquosa, si scioglie poco nell'alcool ed è insolubile nell'acqua; seccato a 100° ha la composizione $Si(C_6H_5O)_2O$ *dell'anidride silicobenzoica.*

115. **C. Liebermann** — *Sopra i derivati del corulignone,* p. 381.

L'autore aveva precedentemente dedotto per il corulignone la formula $C_{15}H_{14}O_6$ o $C_{30}H_{30}O_{12}$ e per l'idrocorulignone quella $C_{15}H_{16}O_6$; nuove analisi di quest'ultima sostanza lo hanno però condotto a scrivere quest'ultimo $C_{16}H_{18}O_6$, formola che è anche confermata dalla natura dei prodotti di scomposizione.

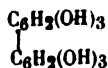
Nell'idrocorulignone sono contenuti due atomi d'idrogeno sostituibili dai metalli alcalini o dai radicali acidi, ossia due ossidrili. Il *sodio-idrocorulignone* $C_{16}H_{16}Na_2O_6$ o il *potassio-idrocorulignone* $C_{16}H_{16}K_2O_6$ si ottengono come precipitati aggiungendo una soluzione del rispettivo alcoolato in una soluzione alcoolica d'idrocorulignone; sono insolubili nell'alcool assoluto, e perdono completamente l'alcool a 180°; allo stato puro hanno reazione neutra; all'umidità si scompongono rapidamente in alcali e corulignone.

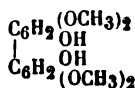
L'*acetilidrocorulignone* $C_{16}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$ forma cristalli bianchi, fusibili a 216°.

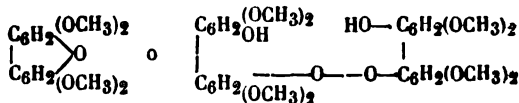
Il *benzoilidrocorulignone* $C_{16}H_{16}(C_7H_6O)O_6$ si presenta in cristalli splendenti, simili all'acido benzoico sublimato e fusibili a 244°.

Fra le reazioni dell'idrocorulignone l'autore aveva precedentemente accennato la formazione di una sostanza rossa poco stabile per la fusione con la potassa; tale sostanza si forma pure scaldando l'idrocorulignone a 200° con HCl; contemporaneamente si forma del cloruro di metile e tracce di CO_2; la nuova sostanza resta nei tubi in belli e lunghi aghi scoloriti; si può cristallizzare dall'acqua ed è insolubile quasi in tutti i solventi; negli alcali si scioglie con color porpora. La sua analisi conduce alla formola $C_{12}H_{10}O_6$ confermata da quella di un composto acetilico $C_{12}H_4(C_2H_3O)_6O_6$; scaldata con la tornitura di zinco dà del difenile. Da ciò si deduce che quest'ultimo composto non è altro che il derivato seiossidrilico del difenile, ossia

$$\begin{matrix}C_6H_2(OH)_3\\|\\C_6H_2(OH)_3\end{matrix}$$

Digitized by Google

L'idrocorulignone è quindi il derivato tetrametilico corrispondente:

$$\begin{array}{l} C_6H_2{}^{(OCH_3)_2}_{OH} \\ | \\ C_6H_2{}^{OH}_{(OCH_3)_2} \end{array}$$

ed il corulignone il chinone o il chinidrone di questo composto:

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3)_2 \\ | \quad >O \\ C_6H_2(OCH_3)_2 \end{array} \quad o \quad \begin{array}{l} C_6H_2{}^{(OCH_3)_2}_{OH} \qquad HO-C_6H_2(OCH_3)_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ C_6H_2{}_{(OCH_3)_2} ——O——O—C_6H_2(OCH_3)_2 \end{array}$$

116. **A. Kekulé e A. Rinne** — *Sulla costituzione dei composti allilici*, p. 386.

Per avere l'alcool allilico puro gli autori hanno prima trasformato l'alcool allilico ottenuto con la glicerina e l'acido ossalico in joduro bollente a 101°, ed in ossalato (115°,-5 p. eb.), dal quale poi hanno rigenerato l'alcool: da ciò segue già che nella trasformazione in joduro l'alcool allilico non subisce una trasposizione.

Per poi decidere il luogo del doppio collegamento nell'alcool allilico e nel joduro e cianuro corrispondenti, hanno ossidato queste tre sostanze con acido cromico e con acido nitrico. In questo caso se i composti allilici hanno la struttura

$$CH_3—CH=CHR$$

devono fornire acido acetico, ed inoltre acido carbonico e nel caso del cianuro acido ossalico; mentre che se la loro struttura è

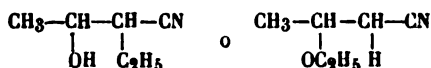
$$CH_2=CH—CH_2R$$

devono dare acido formico o carbonico e con l'acido nitrico acido ossalico; il cianuro deve dare insieme all'acido formico dell'acido malonico o i suoi prodotti di scomposizione.

Le esperienze confermarono l'ultima formola.

117. **A. Rinne** — *Sopra un composto di cianuro d'allile con alcool etilico;* p. 389.

L'autore insieme a Tollens aveva mostrato che nella preparazione del cianuro di allile adoperando come diluente dell'alcool allilico si formava un composto $C_4H_5N.3C_3H_6O$. Se invece si adopera come solvente l'alcool vinico, allora si produce un liquido bollente a 173-174° della composizione $C_4H_5.N.C_2H_6O$, la cui costituzione può forse rappresentarsi con una delle formole

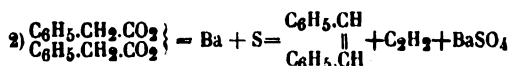
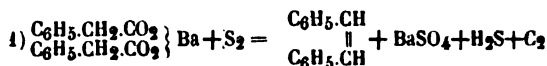
$$\begin{array}{l} CH_3—CH—CH—CN \\ \qquad\;\; | \qquad | \\ \qquad OH \quad C_2H_5 \end{array} \quad o \quad \begin{array}{l} CH_3—CH—CH—CN \\ \qquad\quad | \qquad | \\ \qquad OC_2H_5 \;\; H \end{array}$$

Bollito con la potassa svolge ammoniaca e fornisce acido crotonico.

118. **Br. Radziszewski** — *Sopra un nuovo modo di formazione dello stilbene*, p. 390.

Si forma distillando il fenilacetato baritico con lo zolfo, per una delle due seguenti equazioni:

$$1) \left.\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.CO_2 \\ C_6H_5.CH_2.CO_2 \end{array}\right\} Ba + S_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \quad \| \\ C_6H_5.CH \end{array} + BaSO_4 + H_2S + C_2$$

$$2) \left.\begin{array}{l} C_6H_5.CH_2.CO_2 \\ C_6H_5.CH_2.CO_2 \end{array}\right\} = Ba + S = \begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \quad \| \\ C_6H_5.CH \end{array} + C_2H_2 + BaSO_4$$

Digitized by Google

119. **I. Stingl** — *Sulla grafite*, p. 391.

120. **J. Post** — *Comunicazione preliminare sull'acido ortonitrofenolsolforico, gli acidi amidofenolsolforici e sopra un nuovo nitrofenol*, p. 395.

Come è noto l'autore ignorando i lavori di Koerner ha tornato a preparare l'acido ortonitrofenolsolforico (Gazz. chim. t. II, p. 460).

L'autore ritornando ora su questo argomento comincia a fare qualche osservazione sulla preparazione del nuovo acido, e fa rilevare come nel sale calcico egli abbia trovato, scaldandolo a 270°, $2\frac{1}{2}$ H_2O mentre Koerner scaldando a 170° aveva solamente trovato H_2O.

L'autore ha poi cominciato lo studio degli acidi amidofenolsolforici, che si ottengono sia riducendo gli acidi nitrofenolsolforici, sia solfurando gli amidofenol; ha così ottenuto quattro acidi diversi della formola $C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\\OH\end{matrix}$.

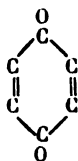
Accenna infine che nella nitrazione del fenol, oltre ai due nitrofenoli conosciuti si forma un altro mononitrofenol fondente a temperatura molto bassa (fra —7 e +2°).

121. **Th. Petersen** — *Considerazioni sopra i corpi chinonici*, p. 400

In una precedente memoria l'autore aveva indicato come pei due ossidrili bisogna ammettere nella resorcina i posti 1,3, nella pirocatechina quelli 1,2 e nell'idrochinone, quelli 1,4. L'autore deduce ora qualche conseguenza sulla costituzione del chinone.

Nelle ossidazioni danno il chinone non solo i composti monobenzinici della serie para (idrochinone, diamidobenzina fusibile a 140°), ma ancora dei composti dibenzolici col doppio posto para (benzidina) e degli adatti derivati semplici della benzina (fenol, anilina) e tutte queste reazioni si spiegano facilmente raddoppiando la formola del chinone; un altro esempio simile è quello del triclorofenol, il cui sale argentico secondo Faust con l'acido nitrico diluito si scompone nettamente in diclorochinone e cloruro d'argento.

Anche il raddoppiamento della formola dell'antrachinone sembra molto probabile.

Dall'altra parte però la densità di vapore del benzochinone, determinata da Hofmann, conduce alla formola $C_6H_4O_2$; in questo caso il chinone potrebbe rappresentarsi colla formola:

ed in modo simile potrebbe pure rappresentarsi il naftochinone.

122. **A. Geuther** — *Sulla storia degli idrati degli acidi monobasici*, p. 403.

Henninger nella sua corrispondenza di Parigi del 9 dicembre 1872 rendendo conto della memoria di Grimaux sugli idrati degli acidi monobasici, nella quale tali composti sono considerati come una specie di glicerine (carberine) accenna che già Wislicenus nel 1870 aveva fatto delle considerazioni simili. L'autore aggiunge che egli nel suo trattato di chimica, la cui prima parte era pubblicata nell'ottobre 1869 avea fatto delle considerazioni simili per tutti gli acidi e ne aveva dedotte le naturali conseguenze, che nè le idee di Grimaux nè il loro impiego sono nuove.

123. **Ed. Schaer** — *Osservazioni alla memoria di Fudakowsky sulla teoria dell'attività acquistata dall'ossigeno nelle lenti ossidazioni*, p. 406.

124. **H. Huebner e B. Haesselbarth** — *Sopra i derivati del bromo toluene, come prova della sua costituzione*, p. 410.

Digitized by Google

Prima di tutto gli autori hanno ritornato a determinare il numero di solfacidi che si formano dal bromotoluene solido e completamente puro; le prime cinque cristallizzazioni del sale baritico consistevano di β *parabromotoluensolfato baritico puro* $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_3)Ba+H_2O$; quindi si depone dal liquido il sale α (precedentemente indicato con γ) $(C_6H_3.CH_3Br.SO_3)Ba+7H_2O$, ed infine questo sale mischiato nuovamente con un poco di quello α. Si formano quindi solamente sali α e β.

Dei sali β furono ancora ottenuti i seguenti:

1) β parabromotoluensolfato sodico:

$$C_6H_3.CH_3\ Br.SO_3Na+H_2O.$$

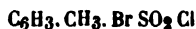
Prismi quadrati scoloriti.

2) β parabromotoluensolfato piombico:

$$(C_6H_3.CH_3.BrSO_3)_2Pb+3H_2O$$

Forma aghi bianchi:

3) β parabromotoluensolfocloruro:

$$C_6H_3.CH_3.Br\ SO_2\ Cl$$

Tavole di odore forte fusibile a 35°.

Acido β parabromonitrotoluensolforico. Si ottiene sciogliendo l'acido β nell'acido nitrico fumante, e cristallizza in laminette dall'etere.

1) *Sale baritico* $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_3)_2Ba+2H_2O$; aghi gialli, piccoli, solubili.

2) *Sale piombico*, forma lunghi aghi solubilissimi con $3H_2O$.

3) *Sale ramico* forma prismi microscopici, a quattro facce, di color verde chiaro e contiene $6H_2O$.

4) *Sale di argento.* Aghi microscopici.

5) *Sale stronzico.* Aghi gialli solubilissimi con $7H_2O$.

6) Il *sale sodico* è solubilissimo e può ottenersi ben cristallizzato.

Acido α parabromonitrotoluensolforico. Si ottiene in modo simile al precedente e forma aghi deliquescenti, giallognoli.

1) *Sale baritico*; forma aghi sottili con 1 mol. di acqua.

2) *Sale piombico*; cristallizza in ottaedri scoloriti e splendenti o in aghi sottili; i primi contengono 2 ½ H_2O.

3) *Sale stronzico.* si presenta in aghi riuniti contenenti $5H_2O$.

Ossidazione dell'acido α bromotoluensolforico dal bromotoluene cristallizzato. G. Weiss ha ossidato l'acido β parabromotoluensolforico ed esaminato l'acido solfobenzoico che si forma; gli autori descrivono ora i corrispondenti sali dell'acido α.

1) *Sale potassico acido* $C_6H_3.Br.(SO_3K)COOH+H_2O$; forma aghi lunghi scoloriti.

2) *Sale baritico neutro* $C_6H_3\ BrSO_3BaCOO+ \frac{1}{2}H_2O$. Laminette sottili, splendenti.

3) *Sale piombico neutro* $C_6H_3.Br.SO_3PbCOO+2H_2O$. Piccoli aghi riuniti in gruppi.

4) Il *sale calcico* forma aghi solubilissimi.

125. **J. Schreder** — *Sui prodotti d'ossidazione del colofonio*, p. 413.

In complemento delle esperienze sulle resine di Hlasiwetz e Barth, l'autore ha esaminato la così detta resina di terebentina, la quale, non è, come le resine aromatiche ed umbellifere, attaccata dalla potassa fusa, però dall'acido nitrico è ossidata e fornisce insieme ad una certa quantità d'un acido resinoso, dell'acido isoftalico e principalmente l'acido indicato da Baeyer como *trimellitico*.

126. **R. Benedikt** — *Sul saccarato calcico monobasico*, p. 413.

L'autore nell'occasione di esperienze fatte per ottenere un saccarato magnesico ha osservato che aggiungendo soluzione di zucchero con un eccesso d'idrato calcico dal cloruro magnesico, si precipita dell'idrato magnesico, mentre resta in soluzione ancora una parte di calce, cosa che gli fece supporre che la soluzione primitiva fosse

Digitized by Google

un miscuglio di saccarato calcico mono e bibasico, dei quali quest'ultimo solo viene decomposto dal cloruro magnesico.

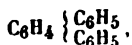
A provare ciò fu aggiunto alcoole alla soluzione ed il precipitato fu lavato replipilicate volte con alcool; ha allora la composizione $C_{12}H_{20}CaO_{11}+2aq$.

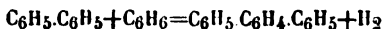
Com'è noto, la esistenza del saccarato monocalcico, ottenuto da Peligot era stata da altri chimici controversa.

127. G. Schultz — *Sulla difenilbenzina*, p. 415.

Facendo passare la benzina per tubi roventi, oltre al difenile, si forma dei corpi bollenti a più alta temperatura, dei quali Berthelot ne isolò tre: il crisene, il benzeritrene e il bitume. Sottoponendo a distillazione il prodotto della reazione cennata, dopo che sono passati la benzina inalterata ed il difenile la temperatura s' innalza subito sopra 360°, e passano quindi, prima un olio colorato in giallo debole che si rapprende subito (crisene), poscia una sostanza bruna che si solidifica dopo un certo tempo (benzeritrene), mentre resta nel recipiente un liquido nero, catramoso, che per raffreddamento si solidifica in una massa friabile e splendente.

L'autore ha esaminato più attentamente la prima porzione che passa dopo il difenile, ed è riuscito trattandola con alcool, a separarla in due idrocarburi, uno solubile ben cristallizzato, fusibile a 85° e bollente a 360° ed uno insolubile, che si può però cristallizzare dall'etere e che si fonde a 205° e bolle sopra 360°. Il punto di fusione di questo idrocarburo, lo ha fatto considerare all'autore come identico al crisene di Berthelot (200°), sebbene non sia riuscito ad averne un composto con l'acido picrico, e la sua composizione corrisponda alla formola $C_{18}H_{14}$ e non $C_{18}H_{12}$. L'autore considera questo idrocarburo come difenilbenzina:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right. ,$$

ammettendo she si produca dal difenile per la seguente equazione:

$$C_6H_5.C_6H_5+C_6H_6=C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5+H_2$$

L'autore si è del resto assicurato che il nuovo idrocarburo è identico alla paradifenilbenzina ottenuta da Riese. Ossidando la difenilbenzina si ottiene prima un acido difenilcarbonico $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ e poscia acido tereftalico.

L'acido difenilcarbonico si prepara ossidando la difenilbenzina con acido cromico; è poco solubile nell'acqua, si scioglie facilmente nell'alcool e l'etere, si fonde a 216-217°; scaldato con la calce si scompone in difenile ed acido carbonico. Esso è isomero all'acido difenilcarbonico recentemente ottenuto da Ostermayer e Fittig dal fenantrenchinone.

128. W. Weith — *Sulla sintesi degli acidi aromatici*, p. 418.

L'autore in una memoria pubblicata da recente, ha indicato che per l'azione della polvere di rame sul solfocianato fenico si ottiene benzonitrile.

Ora ha trovato che tale reazione è generale e può essere applicata agli omologhi del solfocianato fenico.

Trasformazione della pseudotoluidina in acido ortotoluico. Dalla pseudotoluidina, fu preparata il corrispondente solfocianato tolilico, già ottenuto da Girard, e bollente a 227°: scaldando questo con la polvere di rame, la reazione comincia a 200°, e si ottiene un nitrile bollente a 203-204°, il quale fornisce facilmente dell'acido ortotoluico, scaldandolo per alcune ore a 200° con HCl concentrato. L'acido così ottenuto si fonde esattamente a 102°; il suo sale calcico si presenta, come hanno trovato Fittig e Bieber, in aghi sottili, aggruppati a dentridi e contenenti $2H_2O$.

Digitized by Google

La trasformazione in nitracido (fusibile a 145°) e l'ossidazione che lo brucia completamente non lasciano dubbio sull'identità di quest'acido con l'acido ortotoluico.

Se si scalda il nitrile sopra cennato con potassa alcoolica, la saponificazione completa avviene difficilmente; dopo 3 o 4 ore di scaldamento insieme all'ammoniaca, e al sale potassico dell'acido, si ottiene una sostanza che dall'alcool si separa sotto forma d'un olio bruno che cristallizza dopo poco tempo, e che purificato per cristallizzazioni dall'acqua bollente, costituisce l'*amide ortotoluica* $C_6H_4{CH_3 \atop CONH_2}$; essa è molto simile alla benzamide; si fonde a 138°: scaldata con HCl a 180-200° dà acido ortotoluico e sale ammonico.

Acido paratoluico dalla toluidina solida. Non si riesce ad isolare il nitrile paratoluico puro, però saponificando il prodotto grezzo della reazione, si ottiene dell'acido paratoluico fondente precisamente a 177°; il suo sale calcico contiene $3H_2O$.

Desolfurazione delle solfouree aromatiche. Distillando la solfocarbanilide con rame si ottiene del benzonitrile, ma in quantità piccolissima. Risultati migliori si ottengono colla paratolilsolfourea, la quale distillata col rame, insieme a prodotto inalterato ed a toluidina, dà del nitrile paratoluico, che fu trasformato in acido. La reazione può esprimersi così:

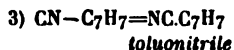
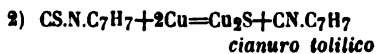
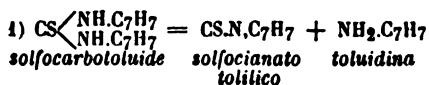
$$1)\quad CS{NH.C_7H_7 \atop NH.C_7H_7} = CS.N.C_7H_7 + NH_2.C_7H_7$$

solfocarbotoluide — *solfocianato tolilico* — *toluidina*

$$2)\quad CS.N.C_7H_7 + 2Cu = Cu_2S + CN.C_7H_7$$

cianuro tolilico

$$3)\quad CN-C_7H_7 = NC.C_7H_7$$

toluonitrile

129. Coupier — *Sul nuovo metodo di preparazione della fucsina di Bruening*. p. 423.

Il metodo di Brüning per la preparazione della fucsina senza acido arsenico (Gazz. chim. t. III, p. 200) era già stato fatto patentare dall'autore il 5 aprile 1866, ed era stato premiato nel 1868 dalla società industriale di Mühlhausen.

130. J. Thomsen — *Una quistione di priorità relativa ad alcune leggi di termochimica*, p. 423.

L'autore volendo mostrare come molte delle leggi di termodinamica annunziate dal Berthelot, nei lavori che è andato pubblicando da 6 o 7 anni a questa parte, fossero state da lui annunziate già negli anni 1853-1854, trasporta qui alcuni paragrafi delle memorie, e stampate da lui in tale epoca negli Annali di Poggendorf, mettendoli in confronto con alcuni brani dei lavori di Berthelot.

131. J. Thomsen — *Sull'affinità dell'ossigeno col cloro, bromo e jodio*, p. 426.

Sono stati particolarmente esaminati gli acidi clorico, bromico, jodico, ipocloroso ed iperjodico.

1. *Acido clorico.* La determinazione del calore di formazione di quest'acido fu determinata per via secca e per via umida, cioè scomponendo il clorato potassico pel calore o riducendo una soluzione d'acido clorico con SO_2. La prima determinazione era già sta fatta dall'autore 20 anni addietro, ma poichè i suoi risultati si allontanavano molto da quelli di Favre e Silbermann ha ritornato a ripeterla, ed ha confermato i sui primi risultati.

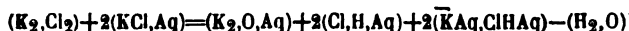
Nella scomposizione del clorato potassico in ossigeno e cloruro potassico per via secca si trova per ogni molecola di sale uno svolgimento di calore di 9713 calorie: cioè:

$$-(ClK,O_3) = 9713 \text{ cal.}$$

Digitized by Google

Da questo risultato si calcola, nel seguente modo, il calore di formazione dell'acido clorico in soluzione acquosa:

$$(K_2,Cl_2,O_6)+2(KClO_3,\ Aq)=(K_2,O,Aq)+(Cl_2,O_5,Aq)+(\overline{2K}Aq,Cl_2O_5Aq)$$

$$(K_2,Cl_2)+2(KCl,Aq)=(K_2,O,Aq)+2(Cl,H,Aq)+2(\overline{K}Aq,ClHAq)-(H_2,O)$$

Sottraendo queste due equazioni si elimina il termine comune (K_2, O, Aq), essendo tutte le altre quantità tratte (Cl_2, O_5, Aq) state determinate dall'autore, si può trovare quest'ultima, la quale risulta:

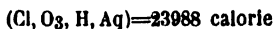
$$(Cl_2,\ O_5,\ Aq) = -\ 20381 \text{ calorie}$$

ossia *la formazione della soluzione acquosa dell'acido clorico per mezzo del cloro, ossigeno ed acqua è collegata ad un assorbimento di calore di 20381 calorie.*

E poichè inoltre:

$$2(Cl,O_3,H,Aq)=(Cl_2,O_5,Aq)+(H_2,O)$$

si ottiene per la formazione dell'idrato:

$$(Cl,O_3,H,Aq)=23988 \text{ calorie}$$

ossia *la formazione dell' idrato dell' acido clorico in soluzione acquosa del cloro, ossigeno, idrògeno ed acqua è acccompagnato da uno svolgimento di calore di 23988 calorie.*

Nella riduzione della soluzione di acido clorico per mezzo del SO_2 si forma acido cloridrico e solforico: per ciascuna molecola d'acido clorico idrato, lo svolgimento di calore corrisponde a

$$R=(ClO_3\ HAq,\ 3SO_2\ Aq)=206324$$

che è composta dai seguenti termini:

$$R=3(SO_2Aq,\ O)+(Cl,\ H,\ Aq)-(Cl,\ O_3,\ H,\ Aq)$$

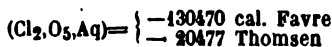
e poichè dall'autore è stato determinato

$$(SO_2\ Aq,\ O)=63634 \text{ calorie,}$$

ne risulta pel termine cercato:

$$(Cl,O_3,H,Aq)=23893$$

Favre aveva trovato un numero più che sei volte maggiore di quello dell' autore cioè:

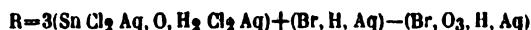
$$(Cl_2,O_5,Aq)=\begin{cases}-130470 \text{ cal. Favre} \\ -\ 20477 \text{ Thomsen}\end{cases}$$

Prendendo la media delle sue due osservazioni di sopra l'autore calcola per l'acido clorico le seguenti grandezze:

$$(Cl, O_3, H, Aq) = 23940 \text{ calorie}$$
$$(ClHAq, O_3) = -15375 \text{ »}$$
$$(Cl_2, O_5Aq) = -20477 \text{ »}$$
$$(2\bar{K}Aq, Cl_2O_5Aq) = 27520 \text{ »}$$
$$(KClO_3, Aq) = -10044 \text{ »}$$
$$(ClK, O_3) = -9761 \text{ »}$$
$$(ClKAq, O_3) = -15365 \text{ »}$$

2. *Acido bromico.* Per questa determinazione fu scomposta una soluzione acquosa d'acido bromico con una di cloruro stannoso, la quale contiene 2 mol. d'acido cloridrico. Il fenomeno calorifico è:

$$R = (BrO_3HAq, 3SnCl_2H_2Cl_2Aq) = 213792 \text{ cal.}$$

e corrisponde alla seguente reazione:

$$R = 3(Sn\,Cl_2\,Aq, O, H_2\,Cl_2\,Aq) + (Br, H, Aq) - (Br, O_3, H, Aq)$$

onde risulta

$$(Br\,O_3, H, Aq) = 5384 \text{ calorie}$$

e quindi

$$(Br\,HAq, O_3) = -22992$$
$$(Br_2, O_5, Aq) = -57589$$

L'affinità fra i costituenti dell'acido bromico è quindi molto inferiore di quella che si osserva nell'acido clorico.

3. *Acido jodico.* Fu esaminato come l'acido bromico e fu ottenuto:

$$(IO_3HAq, 3SnCl_2H_2Cl_2Aq) = 160440 \text{ calorie}$$

L'autore ha pure determinato il calore di soluzione dell'acido jodico idrato ed i suoi fenomeni di neutralizzazione. Per il primo caso ha trovato:

$$(IO_3\,H, Aq) = -2166 \text{ calorie}$$

essendo la quantità d'acqua di 200 mol. per ciascuna dell'acido.

Per la neutralizzazione fu trovato:

$$(\bar{K}Aq, IO_3\,HAq) = 13808 \text{ calorie}$$
$$(\bar{K}Aq, IO_3\,KAq) = 608 \text{ »}$$
$$(IO_3HAq, IO_3KAq) = 192 \text{ »}$$

Quindi il calore di neutralizzazione dell'acido jodico coincide con quello della maggior parte degli acidi (13750 calorie) e *la molecola dell'acido jodico è da considerarsi come monobasica.*

Da tutti questi risultati si deducono i seguenti valori:

$$(I, O_3, H) = 45703 \text{ calorie}$$
$$(I, O_3, H, Aq) = 43537 \text{ »}$$
$$(IHAq, O_3) = 30366 \text{ »}$$
$$(I_2, O_5, Aq) = 18717 \text{ »}$$
$$(IO_3\,H, Aq) = -2166 \text{ »}$$

Digitized by Google

La determinazione del calore di formazione dell' acido jodico era già stata fatta con altro metodo da A. Ditte, il quale aveva otteuto (I_2, O_5, Aq)=26048 calorie, ossia un numero maggiore del 40 p. 0/0 circa di quello di Thomsen.

4. *Acido perjodico.* L'autore ha operato come per l'acido jodico, ed ha avuto:

$$(IO_4HAq, 4SnCl_2.H_2Cl_2Aq)=227480 \text{ calorie}$$

onde si calcola:

$$(I, O_4, H, Aq)=40100 \text{ calorie.}$$

Per il calore di soluzione dell'idrato dell'acido iperjodico trovò:

$$(IO_6H_5, Aq)=-1379 \text{ calorie}$$

Si ha quindi per l'acido iperjodico:

$$(I, O_4, H, 2H_2O) = 41480 \text{ calorie}$$
$$(I, O_4, H, Aq) = 40100 \text{ »}$$
$$(IH\,Aq, O_4) = 26930 \text{ »}$$
$$(I_2, O_7, Aq) = 11843 \text{ »}$$
$$(IO_6H_5, Aq) = -1380 \text{ »}$$
$$(\overline{K}Aq, H_5O_6IAq) = 5150 \text{ »}$$
$$(2\overline{K}Aq, H_5O_6IAq) = 26590 \text{ »}$$

5. *Acido ipocloroso.* I risultati per questo acido sono già contenuti nella memoria dell'autore sopra i mezzi ossidanti e riducenti, e sono:

$$(Cl, O, H, Aq) = 28322 \text{ calorie}$$
$$(Cl, HAqO) = -10993 \text{ »}$$
$$(Cl_2, O, Aq) = -11713 \text{ »}$$
$$(\overline{K}Aq, ClOHAq) = 9685 \text{ »}$$

Per la reazione (Cl_2, O, Aq) Favre aveva trovato — 15000 calorie.

6. Il *cloro, bromo e jodio* mostrano quindi nei loro composti ossigenati un comportamento diverso che negli idracidi; in questi l' affinità è tale, che il bromo sta fra il cloro e il jodio, e che il cloro è il maggiore. Ossia si aveva, indicanto con R uno degli alogeni:

	Cl	Br	I
(R, H)	22001	8440	— 6036
(R, H, Aq)	39315	28376	13171

Relativamente all'affinità per l'ossigeno il cloro sta fra il bromo e il jodio ed occupa circa il mezzo fra i due; cioè si ha:

	Cl	Br	I
(R, O_3, H, Aq)	23940	5384	43837
(R_2, O_5, Aq)	— 20477	— 57589	+ 48717

132. **R. Muecke** — *Un sostegno universale*, p. 435 (con figura).

133. **A. Kekulé** — *Nuova trasformazione dell'essenza di terebentina in cimene*, p. 437.

Il jodio reagisce energicamente sulla essenza di terebentina e può produrne l'in

Digitized by Google

fiammazione; facendolo però reagire per piccole porzioni e scaldando ogni volta per completare la reazione, quindi facendo bollire per lungo tempo con un apparecchio a riflusso, distillando più volte, lavando con potassa e rettificando, si ottiene del cimene, il quale ossidato con acido nitrico dà acido toluico fusibile a 176° e ossidato con l'acido cromico dà acido tereftalico.

Con gr.50 di essenza di terebentina e 23 di jodio furono ottenuti gr.10 di cimene: oltre al cimene si ottiene un altro idrocarburo, bollente a più alta temperatura, che sembra colofene.

134. **J. Myers** — *Corrispondenza di Amsterdam*, p. 439.

D. J. Boehe ha fatto degli studj sull'ozono.

K. H. Mertens ha esaminato e cercato di correggere gl' inconvenienti del metodo di Knop per la determinazione dello zucchero.

O. Myers ha studiato la reazione di Loewe del solfuro potassico sul solfato ramico, per altri sali e liquidi. Il cloruro di nichel, il solfato di nichel, il nitrato mercurioso, il cloruro di cobalto, il vitriolo di ferro, il cloruro mercurico, e l' acetato piombico sono ridotti da KHS, in modo simile al solfato ramico, in metallo. Il solfato di zinco è trasformato in solfuro, i cristalli di nitrato d'argento si ricoprono d'un leggiero strato di solfuro, con al di sotto una sottilissima pellicola d' argento.

Facendo agire una soluzione di joduro potassico sopra alcuni sali, furono ottenuti risultati negativi, con l'acetato piombico si ottiene un precipitato che non contenendo potassio, non è joduro potassico piombico, non piuttosto un joduro piombico.

Una soluzione di cromato giallo è trasformato in bicromato, dal solfato ramico nitrato mercurioso, cloruro mercurico.

Aggiungendo una soluzione di prussiato rosso ai solfati ferroso, ramico e zincico, si osserva col sale di ferro dopo 12 ore che il liquido si è colorato in giallo ed ha odore cianidrico; nei cristalli si trovano tre strati, uno bleu (bleu di Turnubull), uno verde (cianuro ferroso-ferrico) ed uno bruno (idrato ferrico); i sali di rame e di zinco erano trasformati in ferricianuro.

A. Adrieenz ha fatto delle ricerche sulla benzina, fenol, e monocloro e monobromofenol. Egli è dell'opinione che la benzina sia metilpentol ($C_5H_3.CH_3$) e deduce ciò: 1° dai due isomeri anilina e picolina; 2° dal rinvenimento della piridina negli olj del catrame che secondo egli appartengono alla serie aromatica; 3° dalla esistenza di due sole modificazioni di monocloro, monobromo e monojodoanilina, mentre la teoria di Kekulé ne chiede tre; 4° dalla esistenza di due soli nitrofenol.

L'autore ha poi fatto un esame fisico dei prodotti cennati in principio; egli ha trovato per la benzina del catrame il punto di ebollizione a 80°,53-80°,67, per la benzina dell'acido benzico 80°,60-80°,67 e per il fenol 183°,3-184°,1: quest' ultimo era liquido a 37°,8 per risolidificarsi a 34°,3.

Per il p. sp. ed il volume della benzina, calcolato di 5 in 5°, per mezzo della formola di Kopp, da sette osservazioni fra 0° e 77°,37, ottenne i seguenti risultati:

Temperatura	*Peso specifico*	*Volume*
0	0,90023	1
5	0,89502	1,00582
10	0,88982	1,01169
15	0,84462	1,01764
20	0,87940	1,02367
25	0,87417	1,02979
30	0,86891	1,03603
35	0,86363	1,04238
40	0,85829	1,04887
45	0,85291	1,05550
50	0,84748	1,06228
55	0,84198	1,06924

Digitized by Google

Temperatura	*Peso specifico*	*Volume*
60	0,83642	1,07637
65	0,83078	1,08370
70	0,82505	1,09123
75	0,81923	1,09898
80	0,81331	1,10696

Il p. sp. della benzina dal catrame era a 0° di 0,90122 e 0,90129.

Pel fenol fu calcolata la seguente tabella da cinque determinazioni fra 38°,19 e 99°,21:

Temperatura	*Peso specifico*	*Volume*
40	1,05433	1,01504
50	1,04663	1,02259
60	1,03804	1,03036
70	1,02890	1,04028
80	1,01950	1,04984
90	1,01015	1,05951
100	1,00116	1,06899

L'indice di rifrazione della benzina fu trovato, per mezzo di un goniometro di Babinet, per la linea del sodío = 1,4957 ad una temperatura di 15°,2.

Per la monoclorobenzina dalla benzina il p. di ebollizione fu trovato da 131°,5 a 131°,97; per quella dal fenol da 132°,4 a 132°,58. Il suo peso specifico è:

Dalla benzina		*Dal fenol*	
0°	1,12855	0°	1,11818
9°,79	1,11807	12°,93	1,11421
22°,43	1,10467	20°,96	1,10377
77°,27	1,04428	73°,15	1,04299

L'indice di rifrazione pella linea del sodio è per il primo di 1,528 e pel secondo di 1,5255 a 16°,4.

Per la monobromobenzina si riesce a prepararla in quantità considerevole sola mente dalla benzina; bolle a 154°,8-156°,52 ed ha il p· sp. seguente:

0°,	1,51768
11°,46	1,50236
20°,96	1,48977
77°,76	1,41163

Il suo indice di rifrazione per la linea del sodio a 15° è 1,5595.

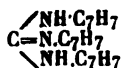
135. **O. Meister** — *Corrispondenza di Zurigo del 29 marzo 1873, p. 444.*

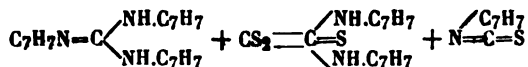
E. Girard ha esaminato una serie di derivati della pseudotoluidina. Scaldando la pseudotoluidina con urea, o pure facendovi agire l' ossicloruro di carbonio, si ottiene la dipseudotolilcarbamide:

$$CO<\begin{matrix}NH.C_7H_7\\NH.C_7H_7\end{matrix}$$

che cristallizza in belli aghi bianchi, e scaldata con CS_2 a 200° dà dipseudotolilsolfurea già descritta dall'autore e CSO.

La tripseudotoliliguanidina:

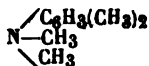
$$C\begin{cases}NH\cdot C_7H_7\\ =N.C_7H_7\\ NH.C_7H_7\end{cases}$$

si ottiene dalla dipseudotilurea scaldando con pseudotoluidina e PCl_3, e dalla corrispondente solfourea scaldandola con pseudotoluidina: forma aghi bianchi riuniti, che si fondono un poco sopra 100°; scaldata a 180° con CS_2 fornisce dipseudotolilsolfurea e solfocianato pseudotolilico:

$$C_7H_7N{=}C\begin{cases}NH.C_7H_7\\ NH.C_7H_7\end{cases} + CS_2 = C{=}S\begin{cases}NH.C_7H_7\\ NH.C_7H_7\end{cases} + N\begin{cases}C_7H_7\\ =C=S\end{cases}$$

Il solfocianato pseudotoluico si ottiene meglio scaldando la solfurea cennata con HCl fumante; contemporaneamente si forma cloridrato di pseudotoluidina: è un liquido di odore pungente, che bolle a 239°, combinandosi colla toluidina solida dà una solfurea cristallizzata in aghi bianchi splendenti.

La pseudotoluidina con l'etere cloroossicarbonico dà pseudotolilmetane oleoso, il quale trattato con P_2O_5 fornisce il pseudotolilcianato; liquido scolorito, di odore forte, bollente a 186°.

N. Gerber ha sottomesso ad un attento esame la ditolilammina. L' ha ottenuto scaldando cloridrato di toluidina con toluidina; forma aghi bianchi fusibili a circa 79°: l'acetilditolilammina cristallizza in prismi fusibili a 85°; la benzoilditolilammina si presenta pure in prismi fusibili a 125°.

La signorina L. Lesemann ha esaminato una sostanza cristallizzata ottenuta in una fabbrica di colori dal catrame nella preparazione della metilanilina. La sostanza compressa e cristallizzata più volte dagli idrocarburi si fonde a 87° ed è volatile senza scomposizione; ha la composizione di anilina quadrimetilata, che può rappresentarsi colla formola:

$$N\begin{cases}C_6H_3(CH_3)_2\\ -CH_3\\ CH_3\end{cases}$$

V. Merz e Kollarits hanno esaminato diversi acetoni; però di questo lavoro è già stato reso conto nella *Gazzetta*.

E. Kopp ha studiato la brasilina e la resorcina. Come punto di partenza per la preparazione della brasilina ha adoperato le croste rosso brune che in quantità non trascurabile si separano a poco a poco dall'estratto del legno del Brasile. Si sminuzzano con acqua contenente il 5 p. 0/0 di HCl, e si fa bollire il residuo lavato con acqua alla quale si è aggiunto dal 10 al 15 p. 0/0 di alcool: dal filtrato, pel raffreddamento si separa la brasilina in belli cristalli giallastri, che possono ottenersi puri ricristallizzandoli dall'acqua. Si possono anche bollire direttamente le croste con acqua contenente un poco di HCl o H_2SO_4 e purificando la brasilina che si depone pel raffreddamento.

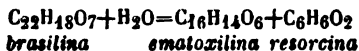
La brasilina pura è scolorita; la sua soluzione esposta all'aria si colora in giallo, quindi in rosso giallo, e da tale soluzione non può più ottenersi cristallizzata che difficilmente: nella soda diluita si scioglie con un magnifico colore carminio: questa soluzione scaldata in un vase chiuso con limatura di zinco viene ridotta e si scolora; la soluzione così scolorita è uno dei reattivi più sensibili dell'ossigeno, poichè basta la menoma quantità d'aria per colorarla nuovamente in rosso carminio intenso.

La brasilina pura o impura sottoposta alla distillazione in una storta metallica la-

Digitized by Google

scia un residuo di carbone, e dà un distillato poco colorato, il quale filtrato per separarlo dalle sostanze catramose, e svaporata a b. m. lascia un residuo di resorcina: è questo il miglior modo di preparare tale sostanza. Una reazione molto caratterica per la resorcina è la seguente: la più piccola quantità di essa si scioglie nell'acido solforico fumante con un colore giallo arancio, il quale diventa a poco a poco più oscuro, quindi in verde bleu, verde e dopo 20-30 minuti nel più magnifico bleu; scaldando allora a 90-100° il bleu passa in un bel rosso porpora. La soluzione rossa porpora aggiungendo acqua diviene giallorossa, e saturata con soda caustica rosso carminio intenso.

La composizione della brasilina secca può rappresentarsi colla formola $C_{22}H_{18}O_7$, e si hanno le seguenti relazioni fra essa, l'ematoxilina e la resorcina:

$$\underset{\textit{brasilina}}{C_{22}H_{18}O_7}+H_2O=\underset{\textit{ematoxilina}}{C_{16}H_{14}O_6}+\underset{\textit{resorcina}}{C_6H_6O_2}$$

O. Witt ha preparato l'acido αnaftalico col metodo di Merz sostituendo al cianuro potassico del ferrocianuro disseccato, ed ha ottenuto una maggior quantità di prodotto come pure subito del naftonitrile puro. Questo metodo può adoperarsi per preparare altri nitrili anche nella serie grassa.

R. Bindschedler, fabbricante in Basilea, ha trovato il seguente metodo per separare facilmente le due toluidine. Si sciolgono in 25 litri d'acqua bollente gr.2500 d'acido ossalico, si aggiungono 6 litri di HCl concentrato, e si versano lentamente Kil. 10 di toluidina commerciale, si porta nuovamente all'ebollizione, si fa raffreddare agitando sino a 60° e si filtra rapidamente il precipitato cristallino: esso spremuto, lavato e scomposto con la soda, dà alla distillazione toluidina solida fusibile a 45°.

Al filtrato freddo si aggiungono altri 2 Kil. d'acido ossalico, con che il precipitato cristallino aumenta; esso è costituito da un miscuglio di ossalati di toluidina e pseudotoluidina.

Il liquido completamente raffreddato, è saggiato per vedere se con l'acido ossalico precipita più, e nel caso negativo è filtrato, e la parte filtrata viene neutralizzata con soda e distillata; l'olio trasportato si rettifica o costituisce la pseudotoluidina

V. Meyer fa alcune osservazioni alla nota di Huebner (Gazz. chim. t. III, p. 206) nella quale questi considera il composto ottenuto da Meyer e Dulk con l'acido acetico ed il cloral come un acido, che abbia delle relazioni col prodotto formatosi con l'acetonitrile ed il clorale. Ciò è erroneo, perchè facendo svaporare un miscuglio di clorale anidro ed acido acetico sopra l'acido solforico, si ottengono cristalli che secondo le condizioni sono o idrato di clorale o un suo isomero fondente a 80°, che pare possa trasformarsi nell'idrato ordinario.

Relativamente al composto ottenuto da Meyer e Dulk dal cloral e la trimetillammina esso è privo d'azoto.

136. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 25 marzo 1873*, p. 450.

137. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 4 aprile*, p. 453.

Gladstone e Tribe hanno continuato lo studio del comportamento di alcuni corpi organici con l'elemento rame-zinco. Daremo in altra occasione i risultati ottenuti dagli autori.

Wright ha esaminato le otto seguenti varietà di cimene:

1) Dall'azione del calore sul composto $C_{10}H_{15}Cl$, ottenuto per l'azione di PCl_5 sul miristicol.

2) Dal trattamento del miristicol con $ZnCl_2$.

3) Dallo scaldamento del cloruro $C_{10}H_{16}Cl_2$ che si forma dalla canfora con PCl_5.

4) Dalla distillazione dell'olio di noce moscata e scomposizione del terpene ottenuto per mezzo dell'acido solforico.

5) Dal trattamento dell'essenza di terebentina con H_2SO_4.

Digitized by Google

6) Dallo scaldamento del dibromuro di esperidene $C_{10}H_{16}Br_2$.

7) Dallo scaldamento del dibromuro del terpene ottenuto dall'olio di noce moscata.

8) Dall'essenza di cumino.

Dopo ripetute distillazioni sul sodio ottenne i seguenti punti di ebollizione corretti:

1	2	3	4
176-178°	173-177°	175-178°	173-177°

5	6	7	8
174-177°	175,5 177°,5	176-178°	175,5-177°,5.

Tutti otto hanno lo stesso odore, e, secondo le determinazioni di Gladstone, lo stesso peso specifico (0,86), lo stesso indice di rifrazione (1,48) ed eguale dispersione (0,035). Ossidati con acido cromico danno tutti gli stessi prodotti, cioè acido acetico ed acido tereftalico (25 al 50 p. 0/0 dell'idrocarburo), privo di acido isoftalico.

L'autore ha ricevuto pure i risultati di altre esperienze e crede all'esistenza di una sola modificazione di cimene che considera come metilpropilbenzina o metilisopropilbenzina.

138. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 456.

139. *Titoli delle memorie pubblicate nei recenti giornali di chimica* (17 marzo-21 aprile), p. 460.

140. **A. P. Flesch** — *Sopra alcuni solfoderivati del cimene*, p. 478.

Nella preparazione del cimene col processo di Pott, per l'azione del solfuro di fosforo sulla canfora, si forma un composto fenico che può separarsi agitando il prodotto grezzo con la potassa e precipitandolo poi con acido cloridrico: sottoponendo alla distillazione l'olio così ottenuto si separa facilmente un prodotto bollente a 235-236° della composizione $C_{10}H_{14}S$, e che quindi deve considerarsi come tiocimol $C_6H_3\left\{\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\\SH\end{matrix}\right.$.

Esso è un liquido insolubile nell'acqua, del p. sp. di 0,9975 a 17°,5; ha un odore aromatico particolare. Facendo bollire la sua soluzione alcoolica con ossido mercurio e filtrando, pel raffreddamento si separano aghi setacei di un composto $(C_{10}H_{13}S)_2Hg$ il quale può pure ottenersi come precipitato bianco aggiungendo ad una soluzione alcoolica di tiocimol una soluzione di sublimato; se però si opera inversamente e con un eccesso di sublimato allora si ottiene $C_{10}H_{13}S.HgCl$; aggiungendo del nitrato di argento ad una soluzione più abbondante di tiocimol si forma $C_{10}H_{13}SAg$; operando inversamente si ottiene invece $C_{10}H_{13}SAg.AgNO_3$.

Cogli agenti ossidanti il solfidrato di cimene è trasformato prima di tutto nel bisolfuro $(C_{10}H_{13})_2S_2$; esso è un olio giallastro che si scompone in parte per la distillazione.

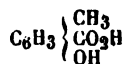
Ossidando il tiocimol con acido nitrico si forma acido solfotoluico: le relazioni fra questi prodotti si scorgono facilmente dalle seguenti formole:

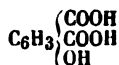
$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\\SH\end{matrix}\right. \qquad C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\COOH\\SO_3H\end{matrix}\right.$$

Quest'*acido solfotoluico* cristallizza dalla sua soluzione acquosa concentrata in lunghi e sottili prismi, contenenti acqua. Il sale potassico $C_6H_3.CH_3.CO_2H.SO_3K$, si presenta in prismi incolori con $3H_2O$; aggiungendo carbonato piombico alla soluzione acquosa dall'acido si forma un sale piombico $C_6H_3(CH_3)\left\{\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}\right\}Pb+3H_2O$.

Digitized by Google

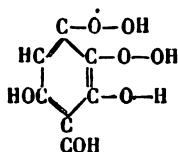
Fondendo l'acido solfotoluico con potassa si formano due ossiacidi che si separano difficilmente: uno che si sublima più facilmente', si fonde a 202-203° ed ha la composizione dell'acido ossitoluico:

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO_2H \\ OH \end{array} \right.$$

L'altro meno solubile nell'acqua è forse l'acido ossitereftalico:

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH \\ OH \end{array} \right.$$

141. Fr. Ruedorff — *Sulla solubilità dei miscugli salini*, p. 482.

142. J. D. Boeke — *Azione dell'ozono sul pirogallol*, p. 486.

L'ozono è assorbito, come l'ossigeno, da una soluzione alcalina d'acido pirogallico formando oltre all'acido carbonico e ad acidi grassi volatili, un nuovo acido cristallizzato. Per ottenere tale acido si prendono gr.10 di acido pirogallico, e 13,33 di idrato potassio, ambo sciolti in acqua, si mischiano per piccole porzioni e vi si fa passare una corrente lenta di ossigeno ozonizzato. Dopo qualche settimana il liquido alcalino giallo-rosso, si satura con acido acetico, quindi si aggiunge acetato piombico e si scompone con H_2S il sale piombico che si precipita. L'acido separato dal sale piombico si neutralizza, ma non completamete con idrato baritico, che ne separa un un sale baritico gelatinoso, amorfo, giallo bruno, e nella soluzione ancora debolmente acida resta ancora un altro sale che si depone in parte per lo svaporamento; dal rimanente della soluzione si precipita con H_2SO_4 l'acido libero, il quale si ottiene sotto forma di un sciroppo denso bruno, che lascia deporre piccoli cristalli incolori. Il sale piombico insolubile corrisponde alla composizione $C_6H_4BaO_7$, come pure quello depostosi dalla soluzione: l'acido libero conduce pure alla formola $C_6H_6O_7$. L'autore attribuisce a quest'acido la seguente costituzione:

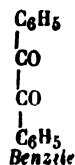
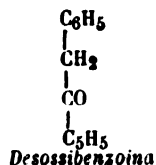
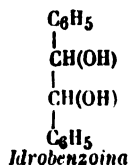
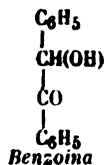
```
        C—O—OH
    HC⁄   \C—O—OH
     |     ||
   HOC\   /C—O—H
        C
       COH
```

143. J. D. Boeke — *Sottrazione dell'azoto negli alcaloidi*, p. 488.

L'autore ha trovato che scaldando in un tubo a combustione un miscuglio di chinina con lega di zinco e sodio ed un eccesso di limatura di zinco si ottiene un liquido dell'odore dell'essenza di cumino, esente di azoto, il quale ultimo si trova allo stato di cianuro sodico nel residuo del tubo.

144. B. Radziszewski — *Sulla natura chimica della desossibenzina e dei suoi derivati*, p. 479.

La desossibenzoina è benzoilbenzilacetone $C_6H_5 . CH_2 . CO . C_6H_5$ e può ottenenersi, insieme a prodotti secondarj nella distillazione secca di un miscuglio di benzoato e fenilacetato calcico. Ciò stabilito la struttura dei corpi del suo gruppo è la seguente:

C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
|	|	|	|
CH(OH)	CH(OH)	CH_2	CO
|	|	|	|
CO	CH(OH)	CO	CO
|	|	|	|
C_6H_5	C_6H_5	C_5H_5	C_6H_5
Benzoina	*Idrobenzoina*	*Desossibenzoina*	*Benzile*

Digitized by Google

145. **Br. Radziszewski** — *Intorno all'azione del bromo sull' etilbenzina bollente*, p. 492.

Come è noto Berthelot per l'azione del bromo sull' etilbenzina dice di avere ottenuto il fenilbromoetile, come un liquido pesante bollente fra 200 e 210°, mentre Thorpe non riuscì ad ottenere tale composto, e Fittig dal comportamento analogo del cloro sulla etilbenzina considera come improbabile le esperienze di Berthelot. L'autore avendo ripetute le espesienze di Berthelot conferma le osservazioni di Thorpe e Fittig, ma è però riuscito ad avere fenilbromoetil puro e facilmente facendo agire un piccolo eccesso di bromo sull'etilbenzina scaldata a 140°, lavando con acqua, disseccando. raffreddando l'olio in un miscuglio frigorifero per separarsi il bibromostirol, e decantando la parte liquida. Adoperando due molecole di bromo per una di etilbenzina, scaldata a 145-150° si ottiene un composto cristallino $C_8H_8Br_2$, fusibile a 68-69° ed identico al bibromostirol: facendolo passare per un tubo di porcellana scaldata e contenente calce, fornisce acetinilbenzina, ed un idrocarburo fondente a circa 119° e che sembra identico al polistirol recentemente ottenuto da Engler e Leist

L'autore infine facendo agire la limatura di zinco sopra un miscuglio di fenilbroetile ed etilbenzina ottenne l'idrocarburo.

$$C_6H_5.C_2H_4.C_6H_3.C_2H_5$$

146. **E. Schmidt** — *Sul nitroantracene ed i suoi derivati*, p. 494.

L'autore aveva precedentemente accennato (Gazz. chim. t. III p. 54) che riducendo il nitroantracene si forma un idrocarburo diverso dall'antracene e fusibile a 247°; questo punto di fusione molto prossimo a quello del parantracene (244°) avevano fatto sospettare all'autore una identità fra queste sostanze; però il nuovo idrocarburo non si trasforma in antracene anche scaldato a 300°, mentre il parantracene per una semplice fusione si trasforma in antracene ordinario. Gli altri caratteri non lasciano del resto alcun dubbio sulla sua isomeria con l'antracene. Il suo composto picrico si ottiene difficilmente abbandonando a lento svaporamento soluzioni mischiate di acido picrico e d'idrocarburo nella benzina; corrisponde alla composizione $C_{14}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Bollito con acido nitrico concentrato si trasforma in un nitroprodotto $C_{14}H_9(NO)$ che si sublima in aghi gialli fusibili a 209°, senza dar tracce di un chinone; il parantracene in queste condizioni non viene nitrato, e l'antracene dà antrachinone e dinitroantrachinone.

Sciogliendolo nel CS_2 e trattandolo col bromo dopo un certo tempo comincia a svolgersi HBr e si depongono cristalli fusibili a 273°, che purificati per cristallizzazioni dalla benzina corrispondono alla formola $C_{28}H_{19}Br_3$, si spiega la formazione di questo camposto ammettendo che si formi prima un prodotto d'addizione, di cui si congiungono poi due molecole perdendo HBr.

Il nuovo idrocarburo ossidato blandamente in soluzione acetica con acido cromico, fornisce un chinone della formola $C_{14}H_8O_2$. che si fonde a 235° e si differisce quindi essenzialmente dall'antrachinone ordinario fusibile a 273°: esso è sciolto dall'acido solforico concentrato con un magnifico colore indico, e questa reazione è sensibilissima: dall'acido solforoso questo chinone è trasformato in un idrochinone incoloro.

L. Phipson ha recentemente pubblicato una notizia sul nitroantracene, nella quale è indicato che questo composto può ottenersi direttamente per l'azione dell'acido nitrico ordinario sull'antracene: l'autore crede che il nitroantracene così ottenuto, non sia identico a quello ch' egli ha esaminato ed ottenuto per nitrazione in soluzione alcoolica.

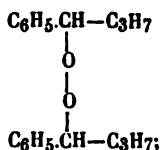
147. **E. Schmidt ed E. Fieberg** — *Sul propilfenilacetone*, p. 498.

Si ottiene questo chinone per la distillazione di un miscuglio di benzoato e butirato

Digitized by Google

calcico e per distillazioni frazionate del prodotto greggio della reazione che contiene benzina, butirone, benzofenone ed altre sostanze.

Il suo punto di ebollizione è collocato a 220-222°. la sua densità a 15° è di 0,990: non si combina coi bisolfiti, ossidato con miscuglio cromico dà principalmente acido benzoico e propionico, con piccole quantita di acido acetico e carbonico. Riducendolo in soluzione alcoolica con l'amalgama di sodio fornisce due prodotti uno solido ed uno liquido. Il primo è il pinacone del propilfenilacetone, cioè:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH-C_3H_7 \\ | \\ O \\ | \\ O \\ | \\ C_6H_5.CH-C_3H_7; \end{array}$$

cristallizza dall'alcool e dall'etere in lunghi aghi, fusibili a 64°; dalla parte liquida può isolarsi l'alcool pseudobutilfenilico.

148. **J. Koening e J. Kiesow** — *Sopra un idrocarburo delle sostanze grasse delle piante,* p. 500.

In una notizia sul rinvenimento e la composizione della cera dei vegetali (Gazz. chim. t. I, p. 82) König aveva accennato che nelle piante insieme alla cera si trovava un idrocarburo, contenente più carbonio della cera. Gli autori credono di aver trovato la prova di ciò. Del grasso di (foraggio) decolorato col carbone animale fu per alcune volte portato a secchezza con potassa alcoolica, il sapone aggiunto d'acqua ed estratto con etere. Le sostanze trasportate da questo solvente furono cercate di separarle per cristallizzazioni frazionate

La prima cristallizzazione si fonde da 72°,2 a 73°,5 ed aveva in media la seguente composizione:

Carbonio	84,42
Idrogeno	15,13
	99,55

Per un simile trattamento del grasso di un' altro foraggio fu ottenuto un corpo fusibile a 70°,4-71°,4 e della composizione:

Carbonio	84,49
Idrogeno	14,89

Trattando questo corpo con acido benzoico in tubi chiusi per 18 ore a 200°, e riprendendo con alcool rimase un piccolo residuo, il quale svaporato con potassa alcoolica ed estratto con etere fornì colesterina, liberata così la sostanza da questa impurezza, per togliere l'acido benzoico si portò a secco con potassa alcoolica il prodotto separatosi dall'alcool, e si estrasse quindi con etere. Così purificato si fondeva a 65-66° ed aveva la composizione:

Carbonio	84,96
Idrogeno	15,28
	100,24

Gli autori dietro ciò credono di avere provato la presenza di un idrocarburo nelle

Digitized by Google

piante, e siccome poterono constatare nei foraggi dell' acido cerotico, così credono che l'idrocarburo non sia altro che *cerotene* $C_{27}H_{54}$ (p. di fus. 57-58°).

149. Th. v. Purgold — *Azione del cloruro d'etile sull'anidride solforica;* p. 502.

L'autore aveva provato nel 1838 (Comptes Rendus, t. LXVII, 451) che il prodotto principale di questa reazione era etere clorosolforico $C_2H_5ClSO_2Cl$: in seguito ha fatto uno studio più completo di questa reazione.

Il prodotto della reazione di C_2H_5Cl sopsa SO_3 fu versato per piccole porzioni in acqua ghiaccia e l'olio che si separava, tolto con l'imbuto a robinetto e trattato nuovamente con acqua ghiaccia, fu quindi disseccato sul solfato di rame anidro, non potendosi adoperare il cloruro calcico: così purificato bolle quasi completamente tra 80 e 96° sotto la pressione di 6 linee. Una parte dell'acqua di lavaggio di questo etere fu scaldata con un piccolo eccesso di $BaCl_2$ e filtrata dal $BaSO_4$ prodottosi; la soluzione per lo svaporamento depone ancora del $BaSO_4$ e dopo la completa separazione di questo contiene un acido organico contenente solfo e cloro. Dopo questo saggio preliminare tutta l'acqua di lavaggio fu neutralizzata con carbonato piombico ed il sale piombico fu scomposto con H_2S; la soluzione filtrata contenente l'acido libero fu svaporata, diluita con acqua, neutralizzata con $BaCO_3$, filtrata nuovamente e svaporata a b. m. lasciò così un sale che cristallizza in piccoli aghi riuniti. Da 2 Kil. di SO_3 furono ottenuti gr.300 di questo sale baritico e circa gr.600 dell'etere disseccato sul solfato ramico e non ancora distillato. L'analisi del sale baritico conducono ad ammettere che esso sia un miscuglio d'isetionato e di cloroisetionato; quest'ultimo può ottenersi puro sciogliendo in poca acqua l'intera quantità del sale ed aggiungendo alcool; allora dopo alcuni giorni si separano dei cristalli, che purificati per una nuova cristallizzazione dall' acqua corrispondono esattamente alla formola $(C_2H_4ClSO_3)_2Ba+2H_2O$.

Da quanto precede può dedursi secondo l'autore che nell'azione del C_2H_5Cl sopra SO_3 si formano contemporaneamente i tre isomeri: $C_2H_5OSO_2Cl$, $C_2H_4ClSO_2(OH)$ e $C_2H_4(OH)SO_2Cl$; la formazione dei primi due è provata, per il terzo può dedursi da altri fati. Nel trattamento del prodotto greggio con acqua, il $C_2H_4ClSO_2HO$ passa nella soluzione; la formazione contemporanea del $C_2H_4(OH)SO_2OH$ può attribuirsi a tre cause, o alla scomposizione del $C_2H_4(OH)SO_2Cl$ con l' acqua, o alla scomposizione di $C_2H_4ClSO_2OH$ coi carbonati alcalini, o pure alla ulteriore reazione di SO_3 sopra $C_2H_5ClSO_3$; infatti scaldando quest' ultimo composto con acido solforico fumante si svolge HCl, e si ottiene un liquido bruno, che diluito con acqua, scolorato col carbone animale a neutralizzato con $BaCO_3$, dà dell'isetionato puro.

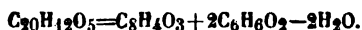
Per stabilire l'identità dell'etere clorosolforico col cloruro dell' acido etilsolforico, l'autore ha trattato dell' etilsolfato potassico con PCl_5; il prodotto della reazione lavato con acqua ha dato un olio che presenta tutti i caratteri di quello sopracennato.

150. F. Grimm — *Sulla ftaleina dell'idrochinone e la chinizarina*, p. 506.

Baeyer nella sua memoria sulle sostanze coloranti del fenol indicava che l' idrochinone, analogamente agli altri fenoli, trattato con acido ftalico dava una ftaleina esperienze ulteriori hanno mostrato che scaldando idrochinone ed acido ftalico con H_2SO_4 concentrato a 130-140°, si formano due corpi, cioè la ftaleina dell'idrochinone, che è scolorita, ed una sostanza colorante rossa in piccola quantità alla quale fu dato il nome di chinizarina.

Ftaleina dell'idrochinone. Il prodotto della reazione cennata bollito con acqua diventa solido e cristallino; trattandolo con alcool ed aggiungendo acqua, si precipita prima di tutto la sostanza colorante; dal filtrato caldo per ulteriore aggiunzione d'acqua si separa quindi la ftaleina cristallizzata, che purificata per cristallizzazioni dall' alcool corrisponde alla formola $C_{22}H_{18}O_6=C_{20}H_{12}O_5+C_2H_6O$: scaldata a 100-110° perde la molecola dell'alcool e corrisponde allora alla formola:

$$C_{20}H_{12}O_5=C_8H_4O_3+2C_6H_6O_2-2H_2O.$$

Digitized by Google

Questa ftaleina priva d'alcool è bianca, si fonde a 232 234° e si scompone per ulteriore scaldamento; è solubile nell'alcool, l'etere e l'acido acetico; dall'alcool bollente cristallizza in aghi con una molecola del solvente; se però si diluisce con molta acqua allora cristallizza in laminette madreperlacee contenenti una molecola d'acqua, che perdono a 160-180°. Si scioglie nell'acido solforico con colorito rosso mattone; nella potassa diluita si scioglie con colore violetto, che sparisce per lo svaporamento e si manifesta nuovamente per l'aggiunzione dell'acqua. Scaldata con cloruro d'acetile a 110° dà un composto $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$ che cristallizza dall'etere e dal cloroformio.

Chinizarina. Questa sostanza si purifica cristallizzando dall'alcool o dall'etere ed ha la composizione $C_{14}H_8O_4=C_8H_4O_3+C_6H_6O_2-H_2O$.

Dall'etere cristallizza in laminette rosso gialle, dall'alcool e dalla benzina in aghi rosso oscuro; le soluzioni eteree e nell'acido solforico hanno una fluorescenza di verde gialla.

La chinizarina si sublima per lo scaldamento in aghi riuniti come le barbe di penna, e fusibili a 194-195°. Cogli alcali dà soluzione bleu.

La chinizarina non è solamente isomero colla alizarina, ma scaldata con zinco dà come questa dell'antracene.

Il prof. Kundt ha esaminato lo spettro d'assorbimento della chinizarina in confronto a quello dell'alizarina della robbia, sublimata: eccone i risultati:

Alizarina	*Chinizarina*
Nell'apparecchio spettrale corrispondono:	
D a 172 della scala, C a 157,5, E a 191, F a 208,5, G a 243	
1. Soluzione nella soda caustica	
3 Strie oscure, il cui centro corrisponde 1) 166 2) 177 3) 190. La striscia 3 molto matta	Riconoscibili solamente due striscie, i cui centri erano 1) a 169 2) a 121
2. Soluzione nel carbonato potassico.	
1. Striscia oscura sopra accennata a 166. 2 e 3	In soluzione molto concentrata una sola fascia che assorbe l'intero bleu a 166, con debole concentrazione 2 striscie oscure 1) a 171 1) a 184
3. Soluzione dell'etere.	
Con forte contrazione, nessuna striscia, l'intera parte bleu assorbita a cominciare da 190. Con debole concentrazione una striscia debole a 193.	3 striscie 1) a 195 } facilmente riconoscibili. 1) a 201 } 3) a 209
4. Soluzione nell'acido solforico.	
Striscia straordinariamente matta a 163. Principio d'una striscia a 181. Una striscia molto matta, in soluzione diluita a 203.	In soluzione debole 2 sole strisce, nella concentrata 3. 1) a 183 2) a 197 3) molto matta a 212.

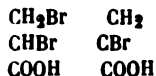
Digitized by Google

151. R. Wagner e B. Tollens — *Sull'acido monobromoacrilico dal β bibropropionico*, p. 512.

Facendo bollire l'acido β bibromopropionico, ottenuto col processo di Münder e Tollens ossidando l'acool bibromopropilico, con potassa alcoolica, si elimina una molecola di HBr, e si forma il sale potassico dell'acido bromoacrilico. Quest'ultimo può separarsi dal bromuro per la sua maggior solubilità nell'alcool e nell'acqua, e si presenta in aghetti microscopici della composizione $C_3H_2BrO_2.K$. L'acido da esso separato si presenta in cristalli bianchi, fusibili a 69-70°.

Quest'acido scaldato in tubi chiusi a 100° con HBr concentrato, ripristina l'acido β bibromopropionico.

Gli autori attribuiscono agli acidi β bibromopropionico e bromoacrilico le seguenti formole di struttura:

CH_2Br	CH_2
$CHBr$	CBr
$COOH$	$COOH$

152. O. Fhilippi e B. Tollens — *Sull' acido α bibromopropionico ottenuto dall'acido propionico*, p. 515.

Gli autori hanno sottomesso a più attento studio l'acido bibromopropionico (α) di Friedel e Machuca ed hanno riconosciuto che esso è veramente isomero di quello β ottenuto dall'alcool allilico; infatti oltre a differirne per il punto di fusione e di ebollizione un poco più bassi, esso trattato con idrogeno nascente rigenera l'acido propionico, mentre quello β fornisce acido acrilico: altre differenze si osservano nei sali e negli eteri.

Però l'acido α bibromopropionico, come quello β (V. avanti), con la potassa alcoolica fornisce un acido bromacrilico che ha tutti i caratteri di quello ottenuto da Wagner e Tollens.

153. J. A. Groshans — *Sulla natura degli elementi chimici*, p. 519.

154. J. A. Groshans — *Sulla natura degli elementi chimici*, p. 523.

155. J. Thomsen — *Determinazione termochimica dell'affinità dell'ossigeno col sol solfo, il selenio ed il tellurio*, p. 528.

L'autore aveva precedentemente esaminato (Gazz. chim. t. III, p. 60) i fenomeni di affinità dell'ossigeno collo zolfo; in questa memoria si occupa del selenio e del tellurio.

1. *Selenio*. Per determinare il calore di formazione dell'acido selenioso fu ridotta una soluzione acquosa di esso con una soluzione di solfidrato sodico, aggiungendo prima per ciascuna molecola d'acido selenioso, 2HCl; la reazione è quindi:

$$SeO_2Aq+2HClAq+2NaSHAq=2NaClAq+2H_2O+2S+Se$$

Prendendo per peso atomico del selenio il numero 79,4 il calore sviluppato in questo processo è:

$$R=(SO_2,2HClAq,2NaSHAq)=73398 \text{ calorie}$$

ed essendo

$$R=2(\overline{Na}Aq,HClAq)-2(\overline{Na}Aq,SH_2)+2(H_2O)-2(S,H_2)-(Se,O_2,Aq)$$

e sostituendo i valori corrispondenti si ha:

$$(Se,O_2,Aq)=56792 \text{ calorie}$$

Digitized by Google

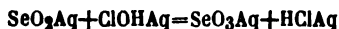
Per il calore di soluzione dell'acido selenioso l'autore ha trovato:

$$(SeO_2,Aq)=-918$$

onde si ha:

$$(Se,O_2)=57710 \text{ calorie}$$

Per il calore di formazione dell' acido selenico fu ossidata una soluzione d' acido selenioso con una d'acido ipocloroso:

$$SeO_2Aq+ClOHAq=SeO_3Aq+HClAq$$

La determinazione calorimetrica ha dato i seguenti valori:

$$R=(SeO_2Aq,ClOHAq)=29883,$$

onde sottraendo la costante dell'ossido ipocloroso (10993 cal.) si ha:

$$(SeO_2Aq,O)=18890 \text{ calorie}$$

e sommando il valore per (Se,O_2,Aq) si ottiene:

$$(Se,O_3,Aq)=75682 \text{ calorie.}$$

2. *Tellurio.* L'idrato dell'acido tellurioso si scioglie in HNO_3 o HCl diluiti senza mutamento calorifero; una soluzione di esso in HCl fu scomposta con cloruro stannoso:

$$R=(TeO_2,HClAq,2SnCl_2Aq)=2(SnCl_2Aq,O,H_2Cl_2Aq)-(Te,O_2,H_2O)$$

e fu rinvenuto R=50300 calorie,
e poichè esperienze precedenti hanno dato

$(SnCl_2Aq,Cl,H_2Cl_2Aq)=63602$ calorie, così si ottiene

$$(Te,O_2,H_2O)=76300$$

Una soluzione di acido tellurioso in HNO_3 fu ossidata col permanganato, con che si forma acido tellurico ed idrato di perossido di manganese, e si ha

$$R=44440 \text{ calorie}$$

da cui bisogna togliere Q=19865 cal. e rimane quindi:

$$R-Q=(TeO_2Aq,Cl)=24600 \text{ cal.}$$

Da cui può ottenersi:

$$(Te,O_3)=1009006 \text{ cal.}$$

3. *Riunione dei risultati.* Comparando i risultati forniti dal solfo, selenio e tellurio, cioè:

	SOLFO	SELENIO	TELLURIO
	R=S	R=Se	R=Te
(R, O_2, Aq)	78770	56790	76300
(R, O_3, Aq)	142400	75680	100900
(RO_2Aq, O)	63630	18890	24600

si ha che *l'affinità fra l'ossigeno ed il selenio in soluzione acquosa è per i due gradi di ossidazione inferiore alla corrispondente fra il solfo e l'ossigeno o il tellurio e l'ossigeno.*

Questo risultato è in certo modo simile a quello ottenuto coi corpi alogeni e l'ossigeno dove si ebbe:

$$Cl>Br<I$$

e qui si ha:

$$S>Se<Te$$

mentre che per i composti idrogenati l'affinità varia regolarmente coi pesi atomici.

156. **Limpricht** — *Notizie del Laboratorio chimico di Greisswald*, p. 532.

I. *Sul fenantrene.* Purificando dell'antracene grezzo della fabbrica di E. Schering fu isolato un suo isomero fondente già a circa 100°, e poscia dagli idrocarburi solidi da cui Graebe e Liebermann estrassero il pirene ed il crisene. L'esame del nuovo idrocarburo studiato contemporaneamente da altri e detto fenantrene fu affidato al signor Hayduk.

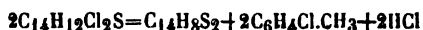
Il *fenantrene* separato dall'antracene per la sua solubilità nell'alcool, si presenta in laminette di mediocre grandezza, fusibili a 96°. Il suo composto con l'*acido picrico* forma aghi gialli fusibili a 143°.

Il fenantrene sciolto in CS_2 si combina direttamente con Br_2 e dà un *bibromuro* $C_{14}H_{10}Br_2$ che si fonde a 98° e si scompone facilmente anche allo stato secco perdendo HBr; bollito con alcool o acqua si trasforma in *bromofenantrene* $C_{14}H_9Br$, che cristallizza in prismi sottili bianchi fusibili a 63°; la soluzione di quest'ultimo nel solfuro di carbonio, mischiata con bromo svolge già alla temperatura ordinaria HBr e dà del *bibromofenantrene* $C_{14}H_8Br_2$; scaldando invece la soluzione col bromo si forma *tribromofenantrene* $C_{14}H_7Br_3$ fusibile al 126°.

Una soluzione acetica del fenantrene ossidato con acido cromico, dà il *chinone* $C_{14}H_8O_2$ in aghi giallo-rossi fusibili a 202°; il quale scaldato con acqua e bromo a 180° dà $C_{13}H_6Br_2O_2$ in cristalli fusibili a 230°. Tutte le esperienze per derivare un composto analogo all'alizanina rimasero infruttuose.

Nella preparazione del chinone si forma un isomero fusibile a 156°.

II. *Sopra un composto* $C_{14}H_8S_2$. Distillando il solfuro di clorotoluene il signor Pauly ottenne il composto cennato per la seguente equazione:

$$2C_{14}H_{12}Cl_2S=C_{14}H_8S_2+2C_6H_4Cl.CH_3+2HCl$$

Il nuovo composto forma fogliuzze bianche splendenti, che si sciolgono facilmente nell'alcool bollente, l'etere, la benzina e il solfuro di carbonio; si fonde a 208°. Con

Digitized by Google

l'acido picrico forma un composto $C_{14}H_8S_2+2C_6H_2(NO_2)_3OH$ in piccoli aghi giallo-rossi fusibili a 146°. Scaldato col bromo ed un poco d'acqua a 180° dà $C_{14}H_6Br_2S_2$, croste cristalline che ancora non si fondono a 250°; con l'acido nitrico dà $C_{14}H_6(NO_2)_2S_2$; con l'acido cloridrico e il clorato potassico $C_{14}H_5Cl_3S_2$. La sua soluzione nella benzina aggiunta d'amalgama di sodio e sottoposta ad una corrente di HCl dà un composto fusibile a 143-144° della formola $C_{14}H_{10}S$, mentre si svolge insieme all'idrogeno dell'idrogeno solfurato.

III. *Sul cloruro dell'acido benzilsolforico*, $C_6H_5.CH_2SO_2Cl$. Per ottenere questo composto v. Pechmann ha mischiato del benzolsolfato potassico secco con un egual peso di PCl_5; ha luogo una reazione che si completa scaldando un poco; dopo il raffreddamento si tratta con etere, il quale per lo svaporamento abbandona il cloruro in prismi scoloriti fusibili a 92°; coll'ammoniaca si forma l'amide fusibile a 105°.

157. **H. Salkowski** — *Sull' isocreatina*, p. 535.

158. **M. Kollarits e V. Merz** — *Acetoni dagli acidi aromatici e gl'idrocarburi*, p. 536.

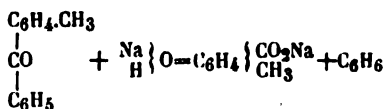
Gli autori da circa un anno avevano mostrato che scaldando benzina con acido benzoico e P_2O_5 si formava del difenilacetone (V. Gazz. chim. t. II, p. 224); analogamente possono ottenersi altri acetoni.

Tolilfenilacetone. Si forma scaldando taluene, acido benzoico e P_2O_5 a 180-200° per 8 a 10 ore.

È un olio che bolle fra 305-315°, identico al tolifenilacetone ottenuto da Zincke per la parziale ossidazione del benziltoluene; infatti ossidato ulteriormente dà dell'acido benzoilbenzoico fusibile a 194° ed identico a quello di Zincke.

Il tolilfenilacetone abbandonato per più mesi alla temperatura ordinaria finisce per cristallizzare; e allora si fonde tra 56,5 e 57°.

Mischiato con la calce sodata e scaldato a 250-270° si scompone in benzina e toluato sodico che resta come residuo

$$\begin{matrix} C_6H_4.CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + \left.\begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\right\} O = C_6H_4 \left\{\begin{matrix} CO_2Na \\ CH_3 \end{matrix}\right. + C_6H_6$$

L'acido toluico che si può estrarre si fonde a 173° ed è acido paratoluico, l'acetone è quindi paratolilfenilacetone.

α e β *naftilfenilacetone*. Si ottengono scaldando acido benzoico e naftalina con P_2O_5; il prodotto della reazione si estrae con benzina, e si distilla raccogliendo sopra 300°; rettificando l'olio così ottenuto esso corrisponde alla composizione del naftilfenilacetone. Quest'olio dopo un certo tempo contiene dei cristalli i quali si possono separare dalla parte rimasta oleosa aggiungendo alcool ed un poco d' etere e decantando; la parte solida lavata con alcool e cristallizzata da un miscuglio d'alcool e d'etere si presenta in aghi fusibili a 82°.

La parte oleosa sciolta nell'alcool etereo svaporata lascia un olio che dopo un certo tempo cristallizza anch'esso ed è un miscuglio del naftilfenilacetone fusibile a 82°, con un isomero di esso fusibile a 75°,5.

Allo scopo di conoscere la costituzione di questi due composti gli autori hanno cercato di prepararli scaldando con benzina i due isomeri acidi naftoici. L' acido α naftoico fornisce insieme a dinaftilacetone un poco del naftilmetilacetone fusibile a 75°,5 il quale corrisponde quindi alla modificazione α. Coll'acido β naftoico la reazione è più netta e si forma il naftilfenilacetone fusibile a 82° (β).

α *dinaftilacetone*. Si ottiene scaldando acido α naftoico con naftalina e P_2O_5; cristallizza dall'alcool in aghi scoloriti, fusibili a 135° e volatili senza scomposizione.

β *dinaftilacetone*. Si ottiene come il precedente adoperando l'acido β naftoico; si

Digitized by Google

rammollisce a 123° e si fonde veramente a 134°,5-135; dal suo isomero differisce principalmente per la minore solubilità nell'alcool.

Cimilfenilacetone. Si ottiene scaldando il cimene dalla canfora con acido benzoico e P_2O_5; è un olio debolmente giallo, che bolle verso 340°.

Clorodifenilacetone. Si ottiene come gli altri colla clorobenzina; cristallizza in aghi simili a quelli dell'acido benzoico, fusibili a 75°,5-76 e volatili senza scomposizione.

Bromodifenilacetone. Si fonde a 81°,5.

159. E. Ludwig — *Corrispondenza di Vienna del 1 aprile 1873, p. 549.*

Di molti dei lavori contenuti in questa corrispondenza ci siamo occupati in altra occasione, perciò accennerò qui solamente quel che vi ha di nuovo.

J. Boehm: *Sulla formazione dell'ossigeno per mezzo delle piante terrestri verdi immerse in acqua contenente acido carbonico.* Egli prova che l'acido carbonico assorbito dall'acqua non è, come si ammette generalmente, direttamente presso dalle cellule contenenti clorofilla, ma che il soggetto in esperimento si riveste prima d'una atmosfera d'acido carbonico, per quindi funzionare come nelle condizioni normali.

Boehm: *Sulla respirazione delle piante terrestri*

R. v. Drasch: *Sul serpentino.*

160. F. Wreden — *Corrispondenze di Pietroburgo del 2/14 e del 13/25 aprile 1872, p. 556.*

H. Petriew ha pubblicato una memoria estera sugli *azoderivati del nitrotoluene solido e liquido* e sopra i *prodotti d'ossidazione dell'azobenzina*, nella quale è contenuto di nuovo ciò che segue:

Il β *azotoluene* puro (dal nitrotoluene solido) si ottiene ossidando il corrispondente idrocomposto puro; si fonde a 144-145°, si sublima senza scomposizione e si scioglie nell'alcool meno del suo isomero α: trattando con acido nitrico del p. sp. di 1,4 si ottengono il β *mononitroazotoluene* fus. a 76° ed il β *dinitroazotoluene* fus. 110°; con acido nitrico più concentrato (p. sp. 1,54) il β azotoluene si trasforma nello stesso trinitroazoossitoluene fusibile a 201°, che si ottiene dall'αazotoluene.

Per la diretta azione del bromo si ottiene il β*monobromoazotoluene*, in aghi aggruppati concentricamente, fusibili a 136°.

Il β *monotriossiazotoluene* (fus. a 84°) ed il β *dinitrossiazotoluene* (fus. a 145°) si ottengono scaldando con NHO_3 (p. sp. 1,4) il β *azoossitalnene* (fus. a 59°). Oltre al monobromoazoossitoluene, sciogliendo il β azoossitoluene nel bromo non raffreddato l'autore ha ottenuto il β *di bromo azoossitoluene*, in aghi poco solubili nell'alcool e fusibili a 138°.

L'α *idroazotoluene* (p. di fus. 165°) allo stato secco e fuori il contatto dell'aria è stabile, però dall'acqua o dall'alcool è trasformato in azo ed azoossitoluene, con l'acido nitroso e completamente trasformato in azoossitoluene: dall'acido ipocloroso in soluzione eterea è trasformato in un composto della formola $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$ fusibile a 112° ed isomero alla tolidina; si forma inoltre azoossitoluene ed un suo prodotto d'addizione. Il tutto per la seguente equazione:

$$3C_{14}H_{16}N_2+2Cl_2O=C_{14}H_{16}N_2.2HCl+C_{16}H_{16}N_2Cl_2O+C_{14}H_{14}N_2O.$$

L'*azobenzina* ossidata con acido cromico in tubi chiusi a 150-250° dà *ozoossibenzina*; fatta bollire con acido nitrico, dà *trinitroazoossibenzina* e della *dinitrobenzina*. La trinitroazoossibenzina sciolta in acido nitrico ed ossidata in tubi chiusi a 180-200° con acido cromico, fornisce della *diossiazotrinitroazobenzina* (fus. a 102°), la quale ossidata ulteriormente si trasforma nella *triossitrinitroazobenzina*.

A. Jeltkw ha scaldato del bromuro di metilene con acqua e ossido di piombo a 150° ed ha ottenuto Br_2Pb, glicole e tracce di ossido etilenico. Col cloruro

Digitized by Google

d'etilene, a 170°, la reazione va nello stesso senso: il bromuro di propilene dà acetone, mentre il cloruro di propilene bollente a 93° fornisce acetone, glicole propilenico e tracce d'una sostanza che riduce i sali d'argento.

D. Mendelejeff si occupa dei pesi atomici del cerio, didimio e lantanio: però essendo stata pubblicata negli *Annalen* una memoria estesa su questo argomento, rimandiamo il lettore al sunto di quel Giornale.

A. Popow ossidando il dibenzilacetone (gr. 5) con bicromato (15) e H_2SO_4 (5 in 100 d'acqua) ha ottenuto acido benzoico e CO_2.

Il propilfenilacetone (p: di ebol. 218-221° e densità 0,992 a 15°) fornisce all'ossidazione acidi benzoico e propionico.

Inoltre l'autore ha trovato che l'alcool amilico ordinario, dopo essere stato trattato con una soluzione d'alcali o di $CaCl_2$ (processo di Chapmann) non fornisce per il frazionamento una prima porzione dotata di più forte potere rotatorio. Al contrario per il diretto frazionamento dell'alcool commerciale si riesce ad avere dell'alcool di un potere rotatorio maggiore.

Tschirvinsky ha esaminato alcuni derivati del *fenolazobenzol* (monoossiazobenzol); questo composto allo stato puro cristallizza in prismi rombici di color rosso mattone, fusibili a 150°; è solubile nell'alcool diluìto bollente e nel toluene, un poco nell'acqua; in soluzione ammoniacale dà col nitrato d'argento un precipitato gelatinoso che diventa cristallino. L'acido nitrico lo trasforma in acido picrico. Il *benzoilossiazobenzol* (p. di fus. 136°) $C_{12}H_9N_2O(C_7H_5O)$ è solubilissimo nel toluene e poco solubile nell'etere.

L'*acido monosolfoossiazobenzolico* $C_{12}H_9N_2O(HSO_3)$ si forma scaldando a b. m. 1 p. di ossiazobenzol con 3 a 4 p. d'acido solforico fumante, e forma combinazioni dell'ottaedro facilmente solubili nell'acqua; il sale baritico è difficilmente solubile nell'acqua e contiene $2H_2O$ il sale calcico e il magnesico contengono $3H_2O$ e quello potassico è anidro.

A. Butlerow e B. Gorjainow in continuazione delle loro esperienze sulla polimerizzazione degli idrocarburi C_nH_{2n} comunicano che l'*etilene* non è polimerizzato nè dal H_2SO_4, nè dal fluoruro di boro; nel primo caso a 160° fornisce considerevole quantità d'alcool. Il *propilene* è già polimerizzato alla temperatura ordinaria; egualmente l'*isobutilene*; ciò si osserva nella preparazione del trimetilcarbinol dall'isobutilene ove s'impiega acido solforico diluito: si ottiene un olio neutro, di cui la metà bolle a 173-176° ed è *isotributilene* $C_{12}H_{24}$. Butlerow osserva che nella preparazione del trimetilcarbinol, secondo il processo di Linneman (dal joduro d'isobutile, acido acetico ed ossido d'argento) non se ne ottiene la quantità indicata dall'ultimo, perchè il prodotto alcoolico è un miscuglio di trimetilcarbinol e d'alcool isobutilico.

Butlerow fa infine delle osservazioni sulla preparazione del joduro metilico, del joduro isobutilico e del joduro butilico terziario.

F. Flavitzky ha ottenuto due amileni. Uno per l'azione della potassa alcoolica sul joduro d'amile, dall'alcool amilico di fermentazione inattivo; l'altro per l'azione di P_2O_5 sull'etere etilamilico. Quest'ultimo bolle a 35°; il primo bolle a 25°; si combina col bromo, scaldato a 100° in tubi chiusi con acido cloridrico dà un cloridrato bollente a 85-86°.

W. Hemilian ha trovato che nella preparazione dei solfacidi col processo di Strecker conviene sostituire al solfito potassico quello ammonico. Con questo processo con l'etere dell'acido αbromobutirico ha egli ottenuto l'*acido αsolfobutirico* $CH_3.CH_2.CH \left\{ \begin{matrix} HSO_3 \\ HCO_2 \end{matrix} \right.$, il quale è identico a quello ottenuto già dall'autore per altra via ed a quello di Hofmann e Buckton.

L'autore ha pure ottenuto l'*acido βsolfobutirico*: a questo scopo trasformò l'acido etildiacetico con l'amalgama di sodio in acido β ossibutirico, il cui sale sodico trattato con PCl_5 fornì il cloro β clorobutirico, dal quale si ottenne infine un etere clo-

Digitized by Google

robutirico bollente a 150-160°; quest' ultimo fornì l'acido β *solfobutirico* $CH_2.CH(HSO_3).CH_2.CO_2H$.

A. Kurbatow ha ottenuto l'*acido α solfopropionico* $CH_3.CH(HSO_3)CO_2H$, trattando l'acido propionico con $HClSO_3$.

B. Lougnin ha determinato la quantita di calore che diviene libero nella formazione degli acetati e dei tricloroacetati di potassio è di sodio.

Maikopar ha trovato che la dinitroclorobenzina per l'azione della potassa alcoolica e del fenol dà l' etere $C_6H_3(NO_2)_2.C_6H_5O$; il quale cristallizza in laminette fusibili a 65°, e si scompone con la potassa caustica in fenol e dinitrofenato potassico.

A. Butlerow ha fatto una serie di esperienze per ottenere abbondantemente l'acido trimetilacetico. Si fanno reagire 100 gr. di joduro di butile terziario, 110 gr. di cianuro doppio mercurico potassico polverizzato, e 75 gr. di talco in polvere in un pallone raffreddato con acqua; la reazione è terminata dopo 2 o 3 giorni. Il prodotto, il quale oltre al *trimetilacetonitrile* (p. di fus. + 15 a + 16° e p. di eb. 105-106°) contiene *trimetilmelilformamide* si precipita con acqua allo stato oleoso, si dissecca e si scalda con HCl fumante in tubi chiusi sino a 100; l'acido trimetilacetico grezzo che si ottiene si purifica per mezzo del sale potassico e quindi per distillazione: si ottengono gr. 14 d'acido puro.

F. Wreden fa delle osservazioni sull'acido canforico inattivo.

H. Ljubavin ha fatto uno studio esatto della valeritrina.

161. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 28 aprile 1873*, p. 566.

162. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 2 maggio*, p. 571.

Sprengel ha parlato alla società chimica sopra una nuova classe di corpi esplosivi.

I. B. Hannay in una notizia sulla zircona fa osservare che quest'ossido può esistere in due modificazioni. Se lo si precipita da una soluzione ed alla temperatura, allora una gran parte del precipitato è insolubile nell'acido tartrico.

W. H. Deering ha trovato che il così detto pirogallato di piombo $3PbO.4C_6H_6O_3$ contiene sempre acido acetico, appresso a poco nel rapporto indicato dalla formola $C_{12}H_{10}PbO_6((C_2H_3O_2)_2Pb$.

Debus ha fatto una conferenza « *Sul calore* che si svolge nelle reazioni chimiche ».

Armstrong: *Sull'azione dei cloroacetati sui nitrati e nitriti.*

I. Dewar e W. Dittmar: *Sulla densità di vapore del potassio.* Sebbene le esperienze degli autori non conducano ad una grande esattezza, pure permettono di dedurre che la densità di vapore del potassio a 1040° non supera 45 volte quella dell'idrogeno, e che quindi la molecola del potassio è formata di due atomi.

I. Spiller: *Nuova origine di metile e di etilanilina.* Dalla così detta « gomma di Hofmann, » che si ottiene come massa resinosa bruna nella preparazione del violetto di Hofmann, l'autore per distillazione distruttiva ha ottenuto metil o etilanilina, secondo che fu impiegato joduro di metile o d'etile nella preparazione del violetto.

C. Tomlinson: *Sulle soluzioni soprasature.*

Bastian: *Sulla temperatura a cui vengono distrutti Bacteria. Vibriones ed i loro germi.*

Sckunk: *Sulla metilalizarina e l'etilalizarina.* L'autore aveva considerato il così detto *acido antraflavinico* come metilalizarina, mentre Perkin ed Anebarch lo hanno considerato come un isomero dell'alizarina e Liebermann e Gräbe come monoossiantrachinone. L'autore ha preparato direttamente la metilalizarina ed ha trovato che differisce dall'acido antraflavinico.

Wallace ha fatto l'analisi di un cemento dell'antico Egitto.

Stenhouse ha pubblicato nel « Chemical News » nuove ricerche sui derivati dell'orcina.

163. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 575.

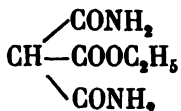
164. *Titoli dei lavori pubblicati nei recenti giornali di chimica (21 aprile-3 maggio)*, p. 578.

E. Paternò

Azione del cianuro di potassio sull'acido bicloracetico;

per D. AMATO

Nel febbraio del 1872, mentre mi trovavo in Firenze nella qualità di ajuto alla Cattedra di chimica dell'Istituto Superiore, pubblicai nella Gazzetta Chimica Italiana t. I, p. 690 alcuni risultati intorno all'azione del cianuro potassico sull'acido bicloracetico. In quella notizia parlava di *una sostanza di bello aspetto cristallino*, alla quale, sia pei numeri ottenuti coll'analisi elementare, sia per il suo modo di comportarsi cogli agenti chimici, sia ancora pei prodotti secondarii che trovai nella reazione, dava la composizione:

$$CH \begin{cases} CONH_2 \\ COOC_2H_5 \\ CONH_2 \end{cases}$$

All'analisi elementare difatto mi diede:

	Esperienza				Teoria
C	39,68.	39,96.	40,68	»	41,5
H	6,00.	6,55.	6,24	»	5,7
N	»	»	»	16,51	16,0

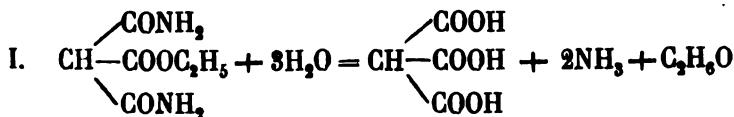
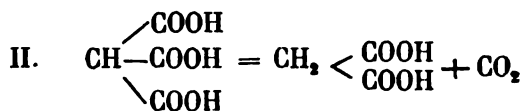
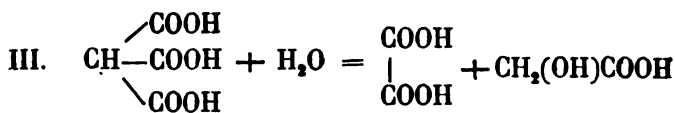
Per l'azione della potassa sviluppava ammoniana e per scaldamento a secco oltre dell'ammoniaca sviluppava dell'anidride carbonica. I prodotti secondarei poi che trovai nella reazione furono gli acidi ossalico, glicolico e malonico, tutte sostanze le quali, mercè le seguenti semplicissime reazioni, avrebbero potuto derivare da una sostanza di quella formola. Di fatto:

$$\text{I.}\quad CH \begin{cases} CONH_2 \\ COOC_2H_5 \\ CONH_2 \end{cases} + 3H_2O = CH \begin{cases} COOH \\ COOH \\ COOH \end{cases} + 2NH_3 + C_2H_6O$$

Digitized by Google

$$\text{II.}\quad CH\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} = CH_2 < \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + CO_2$$

acido malonico

$$\text{III.}\quad CH\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases} + H_2O = \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + CH_2(OH)COOH$$

ac. ossalico *ac. glicolico*

Con questi risultati alla mano e per una sostanza la quale doveva derivare dall'azione del cianuro di potassio sull'etere bicloracetico io non potevo attribuirle che quella composizione.

Per avere avuto però piccole quantità di materia nelle mani non studiai che incompiutamente suddetta sostanza, ragione per cui chiudevo la mia notizia dicendo: *in seguito mi prefiggo di studiare meglio detta sostanza e di fare agire il cianuro di potassio sia su corpi che non contengono carbossili e che contengono più di due atomi di cloro collegati allo stesso atomo di carbonio, o anche su corpi contenenti carbossili collegati allo stesso atomo di carbonio a cui sono collegati gli atomi di cloro.*

Essendo rimasto per più di un anno senza lavorare, io non potetti riprendere subito quel lavoro, il quale, come dicevo nella mia prima memoria, offre una certa importanza teoretica, trattandosi di dimostrare un fatto nuovo in chimica cioè, se mai tre carbossili possono collegarsi allo stesso atomo di carbonio. Ma ora, che mi trovo nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma, ho potuto riprendere quel lavoro e riconoscere le condizioni nelle quali predetta sostanza cristallina prende origine, sicchè in questa notizia io mi restringerò a dare i risultati dello studio che ho fatto di sudetta sostanza, ed a fare conoscere le condizioni nelle quali essa si forma.

Per procurarmi dell'acido bicloracetico tentai partire dall'acetale biclorurato, metodo consigliatomi dal professore Paternò, allo scopo di vedere se conveniva preferirlo a quello assai lungo dell'azione del cloro sull'acido acetico. Ma in questo mentre, essendosi pubblicato dal signor Wallach (1) un facile metodo di pre-

(1) Berichte der deutschen chemischen Geselschaft zu Berlin t. VI, p. 114, 1873.

Digitized by Google

parazione dell'etere bicloracetico rinunziai al partito di valermi dell'acetale ed ebbi modo di procurarmi quanta massa di etere bicloracetico mi abbisognasse. Difatto, avendo a mia disposizione più di due chilogrammi di clorale idrato, io in ogni giorno, partendo da gr.250 di clorale e da una quantità di cianuro potassico corrispondente alla equazione, poteva ottenere gr.177 di prodotto grezzo dal quale poteva ricavare gr.143 di etere bicloracetico bollente tra 156 e 158° (senza correzione) ed assolutamente esente di cianidrato di clorale, la cui produzione si può ridurre a minimi termini se si seguono certe precauzioni.

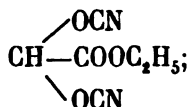
Avendo in questo modo ottenuto buona quantità di etere bicloracetico, tornai a fare agire il cianuro potassico su questo medesimo etere nelle condizioni descritte nella primitiva memoria, cioè sciogliendo il cianuro potassico nell'alcoole acquoso (Alcoole a 74° Gay-Lussac) neutralizzando la soluzione con piccolo eccesso di acido acetico, e scaldando a ricadere finchè più non si svolgeva odore di acido cianidrico. Ma con somma mia meraviglia ho ottenuta così piccola quantità di sostanza cristallina da non poterla più considerare come il prodotto principale della reazione. Ho modificato in tutti i modi l'andamento dell'esperienza a fine di ottenere maggior copia di prodotto, ma inutilmente; ho fatto la reazione in soluzioni concentrate o diluite, con alcoole a diversi gradi di concentrazione; ho agito in presenza di piccolo o di grande eccesso di acido acetico, e sin'anco in soluzione offrente ancora leggiera reazione alcalina, ma la quantità di sostanza cristallina non è aumentata nè diminuita; ho cambiato il cianuro di potassio con una qualità più pura, ed in questo caso la quantità di prodotto cristallino invece di aumentare è diminuita considerevolmente. Difatto mentre col cianuro di potassio primitivo che conteneva 49 % di cianuro effettivo ottenni il 4 % di sostanza cristallina grezza; coll'ultimo cianuro potassico che conteneva 87,7 % di cianuro effettivo ho ottenuto appena l'un per cento di detta sostanza.

Tutte queste prove e specialmente quella colla quale trovai che quanto più puro era il cianuro potassico, tanto meno prodotto cristallino si otteneva, non che le altre, che mi davano i prodotti di scomposizione colla potassa e colla barite porgendomi risultati diversi da quelli che la formola faceva prevedere, m'indussero a credere che la sostanza in parola venisse da tutt'altra azione che da quella del cianuro potassico sull'etere bicloracetico.

In verità subito pensai che essa potesse scaturire dall'azione del

Digitized by Google

cianato potassico sull'etere bicloracetico e ne tentai una reazione, la quale mi diede per risultato abbondante quantità di sostanza cristallina. In virtù di questa reazione tosto pensai di attribuire alla sostanza la composizione dell'etere bicloracetico il quale al posto di due atomi di cloro contenesse due ossicianili (OCN) ovvero residui alogeni dell'acido cianico, cioè:

$$CH \begin{cases} OCN \\ COOC_2H_5; \\ OCN \end{cases}$$

ma rammentandomi di un lavoro del sig. Alessandro Saytzeff (1) nel quale questo chimico provando l'azione del cianato potassico sull'etere monocloroacetico non riescì a sostituire all'atomo di cloro, com'era sua intenzione, l'ossicianile (OCN) ed invece ottenne dell'*etere allofanico*, che, come vedremo, è identico alla mia sostanza, io non dovevo più attribuirle quella formola.

Ora ammettendo che la sostanza da me ottenuta per l'azione del cianato potassico sull'etere bicloracetico sia identica a quella che il signor Saytzeff ottenne per l'azione del medesimo cianato sull'etere monocloroacetico, sarei stato obbligato ad ammettere che nella mia reazione l'etere bicloracetico prima si trasformasse in etere monocloroacetico; ma questa possibilità non trovandola di accordo colle materie reagenti, e considerando nel medesimo tempo che Liebig e Woehler ottennero l'etere allofanico per l'azione dei vapori cianici sull'alcoole e l'etere, e che nelle condizioni della mia esperienza e della esperienza del signor Saytzeff dovendosi neutralizzare con un acido, si deve formare del cianurato acido di potassa, io fui condotto a credere che l'etere allofanico ottenuto dal signor Saytzeff non derivasse dall'azione del cianato potassico sull'etere mono-cloracetico, nè nel mio caso dell'azione dell'etere bicloracetico sul medesimo cianato, ma bensì dall'azione del cianurato acido sull'alcoole.

Delle esperienze dirette hanno comprovato la giustezza della mia previsione. Difatti avendo fatto agire del cianato potassico acidificato, ora con acido acetico, ora con acido cloridrico, sull' alcoole ordinario, ho ottenuto tutta la quantità di etere allofanico che teoreticamente ne può derivare.

(1) Bulletin de la Société chimique de Paris nov. s. t. III, p. 358-1865.

Digitized by Google

Dall' altro lato avendo fatto agire l' etere bicloracetico sul cianato potassico in soluzione acquosa acidificando come sopra, ed avendo scaldato il miscuglio per due giorni, non ho ottenuto traccie di etere allofanico. Vero è che l'etere bicloracetico coll' acqua specialmente a caldo si scompone ma la sua scomposizione non ha luogo tanto prontamente quanto si crede; io difatto ho potuto constatare che desso dopo un giorno di ebollizione con la sua soluzione acquosa di cianato acidificato, si conserva ancora sotto forma di uno strato oleoso e coll'odore suo caratteristico. Ora per quanto poco se ne potesse produrre, l'etere allofanico, essendo assai resistente all'azione dell'acqua bollente, si sarebbe al certo trovato.

Dopo tutte queste considerazioni io credo essere in grado di potere con sicurtà asserire che la *sostanza di bello aspetto cristallino* che nel febbraio del 1872 è stata ottenuta da me, non deriva nè dall'azione dell'etere bicloracetico sul cianuro potassico, nè dall'azione di questo medesimo etere sul cianato, ma bensì dall'azione dell'alcoole ordinario in presenza di un acido sul cianato potassico, che come impurezza costituiva la massima parte del cianuro potassico che mi è stato somministrato nel laboratorio dell' Istituto superiore di Firenze. Invero me ne avrei dovuto procurare del più puro, ma in quel laboratorio io mi trovava in condizioni da non potere fare ciò.

Dò qui i particolari della preparazione dell'etere allofanico col mio metodo.

AZIONE DEL CIANATO POTASSICO SULL'ALCOOLE ACQUOSO OSSIA NUOVO METODO DI PREPARAZIONE DELL' ETERE ALLOFANICO

Si sciolgono 50 gr. di cianato potassico puro in 300cc. di alcoole a 65° Gay-Lussac, si acidifica la soluzione con acido cloridrico allungato di alcoole sino a reazione nettamente acida e senza curarsi della polvere cristallina, che si separa si scalda a ricadere per due giorni di seguito. Dopo il primo giorno la polvere cristallina diminuisce notabilmente e finisce collo sparire quasi compiutamente presso la fine dell'operazione. Se ora si distilla l'alcoole ed il residuo si agita con etere, quest' ultimo estrae a piccole porzioni per volta pressocchè tutta la quantità di materia cristallina che si è formata. Questa materia che così estratta si presenta di aspetto abbastanza puro, altro non è che dell'etere allofanico grezzo.

Digitized by Google

Per depurarlo si butta sopra un filtro, si spreme fortemente fra carte suganti, si scioglie nell'acqua bollente e si lascia cristallizzare. I cristalli si gettano sopra un filtro pulito, si spremono come sopra e si disseccano nel vuoto della macchina pneumatica.

L'etere allofanico così preparato ha le seguenti proprietà; cristallizza dall'acqua in piccoli aghi spesso riuniti in isfere; è poco solubile a freddo nell'acqua; nell' alcoole e nell'etere si scioglie e la sua solubilità cresce col riscaldamento, non ha odore, nè sapore e non reagisce sulle carte del tornasole. Scaldato all'aria si fonde, si volatilizza e si condensa in fiocchi lanuginosi; scaldato in piccoli tubi capillari si fonde nettamente alla temperatura compresa fra 190 e 191°; se si tiene scaldato in una storticina alla temperatura del suo punto di fusione si scompone con calma in alcoole che distilla ed in acido cianurico che rimane, senza sviluppare alcun gas; però se l'etere allafanico non è disseccato sviluppa anche ammoniaca ed acido carbonico.

Studiando ancor meglio la decomposizione che subisce l' acido bicloracetico in presenza del cianuro potassico, io mi propongo di indagare la origine dei prodotti secondarei che trovai nella reazione, cioè gli acidi ossalico, malonico e glicolico, e se essi derivino realmente dalla decomposizione di una sostanza che avrebbe la formola che io attribuì alla sostanza cristallina che ora ho dimostrato essere etere allofanico, la quale sostanza però sarebbe così poco stabile da scomporsi immediatamente formatasi.

Istituto chimico della R. Università di Roma, 22 agosto 1873.

Intorno ad un nuovo reattivo degli jodati;

di EGIDIO POLLACCI

Il reattivo ch'io propongo è molto sensibile, e può essere ugualmente applicato tanto nei casi, in che il jodato è in istato d'isolamento, come in quelli nei quali lo stesso sale trovasi consociato a del joduro.

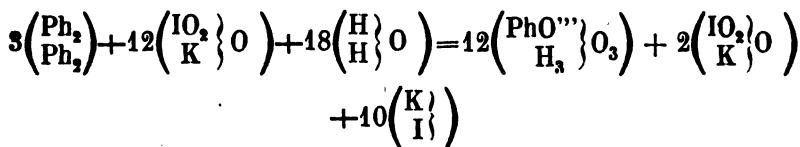
Ponendo, per esempio, del fosforo a contatto del soluto acquoso di jodato di potassio il jodio di questo sale ancorchè dilutissimo ne sia il soluto, viene sollecitamente e nettamente ridotto. E la

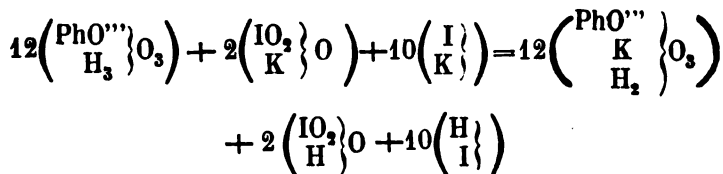
Digitized by Google

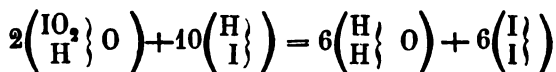
medesima reazione, come con il jodato potassico, si verifica pure, e costantemente cogli altri jodati.

Or questa proprietà, da me riscontrata nel fosforo, può essere utilmente applicata alla ricerca degli jodati.

Sembra che il fosforo, sotto l'influenza dell'acqua, dia luogo dapprima a riduzione parziale del jodato, con produzione d'altronde di acido fosforico e joduro di potassio

$$3\left(\begin{matrix}Ph_2\\Ph_2\end{matrix}\right)+12\left(\left.\begin{matrix}IO_2\\K\end{matrix}\right\}O\right)+18\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)=12\left(\left.\begin{matrix}PhO'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\right)+2\left(\left.\begin{matrix}IO_2\\K\end{matrix}\right\}O\right)+10\left(\left.\begin{matrix}K\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

Avvenuta questa prima reazione, l'acido fosforico agirebbe sul joduro, nonchè sul jodato rimasto indecomposto producendo da un lato fosfato potassico e dall'altro gli acidi jodico e jodidrico:

$$12\left(\left.\begin{matrix}PhO'''\\H_3\end{matrix}\right\}O_3\right)+2\left(\left.\begin{matrix}IO_2\\K\end{matrix}\right\}O\right)+10\left(\left.\begin{matrix}I\\K\end{matrix}\right\}\right)=12\left(\left.\begin{matrix}PhO'''\\K\\H_2\end{matrix}\right\}O_3\right)+2\left(\left.\begin{matrix}IO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)+10\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

Finalmente i due acidi jodico e jodidrico, essendo tra loro incompatibili, formerebbero dell'acqua e del jodio:

$$2\left(\left.\begin{matrix}IO_2\\H\end{matrix}\right\}O\right)+10\left(\left.\begin{matrix}H\\I\end{matrix}\right\}\right)=6\left(\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O\right)+6\left(\left.\begin{matrix}I\\I\end{matrix}\right\}\right)$$

Volendo valersi di questa maniera di ricerca, ponesi entro tubo o provetta di vetro il liquido da analizzare, nel quale gettasi poscia una sottil fettuccia o laminetta di fosforo ordinario. Se il jodato esiste, incomincia, dopo un momento appena, la riduzione del jodio, che colora in giallo-scuro il liquido stante all'intorno del fosforo.

Facendo però uso di fosforo più o meno ossidato, anzichè di quello trasparente e puro, in tal caso la riduzione del jodio è istantanea.

Questa differenza d'azione dipende da dei composti acidi esi-

Digitized by Google

stenti nello strato bianco-giallastro da cui il detto fosforo è rivestito (1), i quali, isolando l'acido jodico, lo pongono in quelle condizioni, che si richiedono, per essere dal fosforo istantaneamente ridotto.

Se la quantità del jodato esistente nel liquido non è piccolissima, se è tenue, ma non tenuissima, allora, lasciando in quiete il liquido stesso, oltre la colorazione giallo-scura, depongonsi e sulla superficie del fosforo, che guarda il fondo del tubo, e nel fondo del tubo medesimo, delle lucenti e ben visibili laminette di jodio.

La colorazione del liquido accenna, pressochè con certezza, ad isolamento di jodio. e quindi ad esistenza di jodato, non venendo il joduro solo menomamente ridotto dal fosforo; non ostante, per meglio assicurarsi della presenza del metalloide jodio, sbattesi il liquido, si decanta per separarlo dal fosforo, e quindi trattasi separatamente coi più squisiti reattivi del jodio stesso, che sono, com'è noto, la colla d'amido ed il solfuro di carbonio, adoprando naturalmente quello e questo colle debite cautele.

Dopo avere sperimentato col fosforo ordinario, volli pur fare delle prove col *fosforo rosso od amorfo.* L'affinità di questo fosforo per l'ossigeno essendo molto minore di quella, di cui è fornito il fosforo ordinario, io riteneva di conseguenza che esso non dovesse scomporne il jodato di potassio, o che la decomposizione dovesse per lo meno riuscire difficile e lenta.

La esperienza dimostrò invece che il fosforo amorfo si appropria l'ossigeno degli jodati con molto maggiore energia di quella spiegata dal fosforo ordinario. Quest'ultimo fosforo spoglia intieramente gli jodati del loro ossigeno, ponendone tutto il jodio in libertà, ma la di lui azione si esercita con moderazione e per gradi, e senza agitazione del liquido, mentre adoprando nelle stesse condizioni il fosforo amorfo, la riduzione del jodio avviene istantaneamente, e l'azione chimica è violenta per modo, da suscitare nel liquido un vivo muovimento sussultorio.

Credetti naturalmente che tali differenze dipendessero da un maggior grado di divisione del fosforo amorfo, e perciò presi del

(1) Vuolsi alludere a quel fosforo che, lasciato a lungo sotto l'acqua, ricuopresi di una leggiera incrostazione, la cui natura non è stata peranche esattamente determinata. Questo fosforo è anche conosciuto col nome di *fosforo bianco.* Certo è poi che oltre a del *fosforo allotropico,* cotesta incrostazione contiene eziandio degli ossiacidi del fosforo.

Digitized by Google

fosforo comune, lo polverizzai il meglio possibile, e quindi ripetei le esperienze di confronto, ma anche in questo caso non scomparvero, il fosforo amorfo cioè mostrò un'attività chimica di gran lunga superiore a quella del fosforo ordinario. Con tutto ciò io persisto a credere che la differenza dei resultati si debba ripetere da un diverso grado di tenuità tra le particelle de' due fosfori, diversamente converrebbe ammettere che il fosforo amorfo avesse per l'ossigeno degli jodati maggiore affinità di quella del fosforo comune.

Per mezzo del preindicato reattivo — che è semplicissimo, non richiedendo che l'aggiunta d'un frammento di fosforo al liquido da analizzare — si riesce a scuoprire le più tenui proporzioni, d'un jodato.

Il joduro puro non dà luogo, come si disse, a riduzione di jodio, mentre un misto di joduro e jodato corrisponde non meno bene del solo jodato.

Ognun poi comprenderà di leggieri come il reattivo, di cui è stato sin qui discorso, non sia applicabile in quei casi, nei quali havvi presenza d'un alcali libero, se non dopo aver proceduto mercè d'un acido alla saturazione dell'alcali stesso.

Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Pavia, agosto del 1873.

SOMMARIO DI GIORNALI

Bulletin de la Société chimique de Paris

t. XX, n. 1 e 2

Lamy — *Sull'azione mutua dell' acido cloridrico e dell' ossigeno, in presenza di certi composti metallici, per ottenare una corrente continua di cloro* (processo Deacon), p. 2-4

Le sostanze attive, delle quali l'autore si servì nelle sue esperienze, furono il solfato, ossido e cloruro di rame, gli ossidi di manganese, di ferro, di cromo, di piombo, la pomice, i mattoni, la porcellana, il vetro, miscugli di silice e di cloruri alcalini, ecc. ed arrivò alle seguenti conclusioni:

1° Tutti i composti di rame, di ferro, di manganese, di cromo, o tutti i corpi che contengono tracce di questi composti, danno sempre una corrente continua di cloro quando sono scaldati ad una temperatura sufficientemente elevata, in una corrente di un miscuglio di acido cloridrico e ossigeno o aria.

2° Il *rendimento in cloro* varia colla natura della sostanza attiva, la temperatura, la composizione del miscuglio gassoso e la velocità di questo miscuglio.

Digitized by Google

3° In tutti i casi in cui non si impiegano direttamente ossidi o cloruri, havvi decomposizione del sale metallico, con formazione di ossido e per conseguenza di cloruro.

4° La proporzione d'ossido messa in libertà o di cloruro formato è piccolissima, avuto riguardo alla quantità di cloro prodotta; l'ossicloruro risultante rigenerandosi direttamente a spesedegli elementi del miscuglio gassoso, a condizione che la temperatura sia insufficiente a volatilizzare e portare il cloruro fuori della sfera di azione.

5° Il rendimento in cloro diminuisce coll' aumentare della velocità della corrente gassosa; aumenta col diminuire dell'acido cloridrico in rapporto all'ossigeno.

6° Per il rame la temperatura alla quale il rendimento in cloro è massimo è vicino a 440°; a questa temperatura per miscugli d'acido cloridrico e d'ossigeno o aria contenenti da 60 a 4 per cento d'acido, il rendimento varia da 20 a 95 per cento.

7° Nelle stesse condizioni, gli ossidi di manganese, di ferro e di cromo danno un rendimento minore di quasi la metà di quello rame; ma a temperature più elevate il rendimento di questi ossidi si eleva sino al 50 o 75 p. 0/0.

8° La pomice comune non dà cloro alla temperatura di 350°; però ne dà 15 p. 0/0 a 440 e più di 30 0/0 al rosso. Il rendimento diminuisce se si impiega pomica purificata.

9° La porcellana, la silice, il vetro di Boemia, che sono completamente inattivi al rosso debole, possono dare al rosso di fusione del vetro alcuni centesimi di cloro, che trasporta cloruro di ferro.

10° I miscugli dei cloruri alcalini con la silice, studiati da de Lalande e Prudhomme, come i silicati del vetro e della porcellana possono dare del cloro, ma in quantità tanto più piccola quanto essi sono più puri.

A. Wurtz — *Nuove ricerche sull'aldol,* p. 4-7.

L'aldol sciolto nell'acqua si ossida facilmente sotto l'influenza dell'ossido d'argento: per completare la reazione bisogna alla fine scaldare a 100°, e pel raffreddamento si ottiene un'abbondante cristallizazione di γ-ossibutirato d'argento, il quale, sottoposto all'azione dell'idrogeno solforato dà l'acido γ-ossibutirico, che dopo concentrazione si presenta sotto forma di un sciroppo molto acido. Esso bolle a 145-150° sotto la pressione di m0,015. Distillato alla pressione ordinaria si decompone al disopra di 200°, dando acido crotonico fusibile a 71°,5 ed un altro acido sciropposo che non sembra acido γ-ossibutirico.

Così l'identità dell'acido ottenuto per l'ossidazione dell'aldol con l'acido γ-ossibutirico si trova dimostrata con una nuova reazione: infatti Wislicenus ha osservato lo sdoppiamento dell'acido γ-ossibutirico in acido crotonico ed acqua.

L'autore infine, per analogia coll' aldol, che si scompone in aldeide crotonica ed acqua, e coll'acido γ-ossibutirico che si scompone in acido crotonico ed acqua, voleva ottenere alcool crotonico ad acqua per lo sdoppiamento del butilglicol che è il prodotto dell'idrogenazione dell'aldol. Egli infatti, facendo passare replicate volte il butilglicol attraverso un tubo di vetro contenente pezzetti di porcellana e scaldato al rosso nascente, potè constatare la formazione dell' acqna e di un liquido neutro il quale però, analizzato, non diede numeri che corrispondono alla formola dell'alcool crotonico C_4H_8O. L'autore crede che esso sia un miscuglio di quest'ultimo con altri prodotti.

P. Schutzenberger e de Lalande — *Nota sopra un nuovo processo di tintura e d'impressione per mezzo dell'indaco,* p. 7-11.

Si sa che la materia colorante dell'indaco, per la sua insolubilità, non può esser fissata sulla fibra tessile se non che dopo essere stata ridotta allo stato di indaco bianco, solubile negli alcali e nelle terre alcaline. I bagni d'indaco ordinariamente usati sono: quello a solfato di ferro per le fibre vegetali, e quello di fermentazione per la lana. Gli autori hanno rimpiazzato a questi bagni un altro ad idrosolfito sodico, ed hanno ottenuto buonissimi risultati.

I bagni ad idrosolfito per la tintura delle fibre vegetali od animali si fanno

Digitized by Google

della seguente maniera: il bisolfito di soda a 30° o 35° Beaumé è messo in contatto per un'ora in vasi chiusi, con lamine di zinco, poscia il liquido è versato sopra un eccesso di latte di calce, che precipita i sali di zinco, filtrato o decantato. Mescolando l'idrosolfito così ottenuto con l'indaco triturato e la calce o la soda necessarie per disciogliere l'indaco ridotto, si ottiene una soluzione gialla che si versa nei bagni ripieni d'acqua, e nella quale la tintura si fa a freddo per il cotone e ad una dolce temperatura per la lana.

Il metodo seguito sin ora per l'impressione del bleu d'indaco consiste ad imprimere sopra i tessuti l'indaco bianco o l'indacotato di stagno, ottenuto precipitando con l'acido cloridrico un bagno a stagno, o aggiungendo alla parte chiara d'un bagno alla cuperosa, un miscuglio d'acido cloridrico e di sale di stagno. Questo precipitato ispessito colla gomma è impresso e poi fissato con un passaggio in un latte di calce seguito da un passaggio in cloro, in acido solforico e in un bagno di sapone. Questo metodo è difficile e dispendioso.

Il metodo degli autori consiste nell'impressione d'un bagno d'indaco (soluzione alcalina d'indaco ridotto) convenevolmente concentrata ed ispessita; il colore contiene inoltre un grande eccesso d'idrosolfito il quale mantiene in uno stato di riduzione completa l'indacotina che tende ad ossidarsi durante l'operazione.

H. Gal — *Sopra una base isomera della piperidina e sopra i derivati nitrati dei carburi d'idrogeno della formola* C_mH_{2m}, p. 13-15.

Come Meyer e Stuber prepararono i composti isomeri degli eteri azotosi forniti dallo spirito di legna, l'alcool e lo spirito di patate, così l'autore ha tentato di preparare alcuni derivati nitrati dei carburi d'idrogeno della formola C_mH_{2m} e si è fermato particolarmente a quello della formola $C_5H_9AzO_2$, poichè esso, per l'azione dell'idrogeno nascente dovrebbe dare piperidina o un isomero di essa.

L'autore ha operato della seguente maniera: dopo avere aggiunto al nitroetane ($C_2H_5AzO_2$) la quantità di soluzione alcoolica di potassa che serve a trasformarlo in nitroetane potassato, l'ha messo in contatto con joduro d'allile ed ha ottenuto così, insieme a del joduro potassico, un liquido oleoso. Trattando quest'olio con zinco ed acido cloridrico, poscia con potassa e distillandolo, si ha un liquido, incoloro fortemente alcalino che richiama l'odore della piperidina. Esso bolle a 85° (il suo isomero a 106°); è solubile nell'acqua e l'alcool e si còmbina cogli acidi con grande energia.

Questa base, versata sopra solfuro di carbonio, dà luogo ad una viva reazione, ma il liquido non si rapprende in massa come avviene per la piperidina. Il cloroplatinato è molto solubile nell'acqua, dalla quale si separa per l'evaporazione sotto forma di pagliette gialle.

L'autore non ha avuto tanta sostanza da esaminare a quale classe di amine appartiene questo nuovo composto; però, dal modo di preparazione, è condotto ad ammettere che sia una monoamina primaria $\left.\begin{matrix}C_5H_9\\H\\H\end{matrix}\right\}Az$. Egli continua lo studio di questo corpo.

G. Bouchardat — *Del potere rotatorio specifico della chinina e della cinconina*, p. 15 19.

Parecchi osservatori hanno determinato il potere rotatorio specifico d'un certo numero d'alcaloidi organici e particolarmente della chinina e della cinconina, ed hanno avuto cifre differenti. L'autore ha cercato se queste divergenze sono dovute sia al grado di purezza dalle sostanze impiegate, sia all'azione esercitata dai differenti dissolventi, sia infine al grado di diluzione della sostanza attiva; egli è arrivato alla conclusione che non bisogna attaccare un'importanza assoluta all'azione che esercitano le soluzioni di alcaloidi naturali sulla luce polarizzata, poichè quest'azione varia non solo colla temperatura, ma anche colla natura e la proporzione

Digitized by Google

relativa dei solventi, e che il potere molecolare specifico non è conservato nelle differenti combinazioni in cui gli alcaloidi possono entrare. Però si può servirsi delle proprietà ottiche della chinina e della cinconina in soluzione, per riconoscere e dosare questi alcaloidi, a condizione di sciogilerli nell' acqua acidulata con acido solforico; le osservazioni dovranno farsi alla temperatura di 18°, con soluzioni contenenti da 1 a 10 p. 0/0 di alcaloidi, e si prenderà, per valore del potere rotatorio specifico della chinina il numero $(\alpha)j = -270°,7$ e per la cinconina $(\alpha)j = +256°,7$.

D. Tommasi — *Sui derivati acidi della naftilamina* p. 19-22.

I. Naftilacetamide $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} Az$.—Si forma per l'azione del cloruro d'acetile, dell'anidride acetica o dell'acido acetico cristallizzabile sulla naftilamina. Ecco il modo migliore di operare: si scalda per cinque o sei ore in un apparecchio a riflusso 1 p. di naftilamina e 4 p. di acido acetico cristallizzabile, si versa il contenuto del pallone nell'acqua fredda, si raccoglie il precipitato di naftilacetamide che si ottiene, si lava e si fa cristallizzare due volte dall'alcool.

La naftilacetamide si presenta in aghi bianchi fusibili a 152° e sublimabili da 160° in sopra. É insolubile nell'acqua fredda e poco solubile nella bollente, solubilissima nell'alcool, acido solforico diluito, l'acido cloridrico, l'acido acetico, ecc. Scaldata con acido nitrico concentrato vi si scioglie, e per l' aggiunzione di acqua si separa una massa gialla, la quale costituisce un miscuglio di parecchi derivati nitrati, che l'autore non ha potuto separare.

II. — Naftilcloracetamide $\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H \\ C_2H_2ClO \end{matrix}\right\} Az$.—Si ottiene facendo agire un eccesso di cloruro di cloracetile nella naftilamina.

Essa è insolubile nell'acqua, solubile a caldo nell'acido acetico e nell'alcool. Si depone dell'alcool bollente in aghi setacei, incolori, fusibili e sublimabili a 161°.

J. Wislicenus — *Sugli acidi lattici isomeri,* p. 22 29.

Secondo l'autore l'acido sarcolattico (acido lattico dei muscoli) è un miscuglio di due acidi $C_3H_6O_3$ dei quali uno possiede il potere rotatorio; dall'altra parte l'acido $C_3H_6O_3$ derivato dall'acido β-jodopropionico costituisce un nuovo acido differente dagli acidi etilen ed etiliden-lattico.

Nella presente memoria l'autore si occupa dell' acido derivato dall' acido β-jodopropionico.

Acido idracrilico. — Beilstein, per l' azione dell'ossido d'argento sull'acido β-iodopropionico $C_3H_5IO_2$, avea ottenuto un acido della formola $C_{12}H_{22}O_{11}$ che avea chiamato *acido idracrilico*; dalle ricerche di altri chimici risulta che quest'acido non esiste, e l'autore non è nemmeno pervenuto a prepararlo, avendo invece ottenuto un nuovo acido $C_3H_6O_3$ che chiama *acido idracrilico.* Per prepararlo si fa bollire per poco tempo l'ossido d'argento precipitato con la soluzione acquosa dell'acido β-iodopropionico, si filtra, si precipita l'argento con idrogeno solforato, si scaccia l'eccesso di quest'ultimo, si satura quasi completamente con carbonato sodico e si svapora a secchezza: dal residuo si può separare, per mezzo dell'alcool a 95 p. 0/0, l'idracrilato sodico.

L'*idracrilato sodico* contiene $C_3H_5O_3Na$; è un sale deliquescente poco solubile nell'alcool assoluto e molto in quello a 95 p. 0/0; si fonde, senza perdere di peso, a 142-143°. Al di sopra di 180° perde una molecola d'acqua, e, dopo averlo riscaldato a 300°, il residuo ha la composizione dell'*acrilato sodico* $C_3H_3O_2Na$; questo residuo fissa direttamente la metà dell'acqua che avea perduto, mentre che l'acrilato ordinario non si combina con l'acqua. L'autore ha trovato che questo residuo è un miscuglio di acrilato ordinario con uno o due sali isomeri.

Idracrilato di zinco $(C_3H_5O_3)_2Zn+4H_2O$. Efflorisce nell'aria secca; si fonde a 60°

Digitized by Google

nella sua acqua di cristallizzazione, e quando è mantenuto in questo stato perde acqua e non si solidifica più: bisogna aggiungervi una certa quantità d'acqua per far avvenire la cristallizzazione. Il sale anidro si fonde a 160°; ad una temperatura più elevata perde due molecole di acqua e un po' d'acido, ed il residuo ha la composizione dell'acrilato di zinco $(C_3H_3O_2)Zn$, ma è soltanto isomero con esso.

Idracrilato di calcio $(C_3H_5H_3)_2Ca+2H_2O$. È in grandi cristalli che perdono la loro acqua a 110°; svaporando la loro soluzione a b. m. si ottiene, come pel sale di zinco, uno sciroppo, il quale cristallizza dopo avere assorbito la quantità necessaria di acqua. Ad una temperatura elevata il sale anidro perde $2H_2O$ trasformandosi in un isomero dell'acrilato di calcio.

Idracrilato doppio di zinco e calcio $(C_3H_5O_3)_4ZnCa$. Si depone in cristalli anidri mescolando soluzioni concentrate dei due sali.

Idracrilato d'argento $C_5H_5O_3Ag$.— È in piccoli prismi o aghi anidri, solubilissimi nell'acqua.

L'*acido idracrilico*, messo in libertà del suo sale di sodio per mezzo dell'acido solforico, ed estratto con etere, si presenta sotto la forma d'uno sciroppo acido. Sottomesso alla distillazione secca si scompone in acido acrilico (identico con quello ottenuto dall'ossidazione dell'acroleina) ed acqua.

Ossidazione dell'acido idracrilico.—Se l'acido idracrilico è un' aldeide della glicerina deve dare acido glicerico per l'ossidazione; se invece è identico con l'acido etilenlattico deve dare acido malonico.

L'autore, ossidando l'acido idracrilico con acido nitrico o con bicromato potassico ed acido solforico, ha ottenuto acido carbonico, formico ed ossalico; ossidandolo con l'ossido d'argento all'ebollizione ha avuto acido ossalico e glicolico, ma il primo prodotto di ossidazione sembra essere l'acido carbacetossilico; ossidandolo finalmente con potassa fusa ha ottenuto gli acidi formico, acetico, ossalico e probabilmente glicolico: questi due ultimi in piccola quantità.

L'acido idracrilico non si combina ai bisolfiti; non dà jodoformio per l'azione del jodio e della potassa; scaldato in vasi chiusi con acido jodidrico rigenera l'acido jodopropionico.

Prodotti secondarii della preparazione dell'acido idracrilico. Nella preparazione dell'acido idracrilico, quando si tratta con alcool a 95 p. % per separare il sale sodico di quest'acido, resta una parte indisciolta, la quale è un miscuglio di tre sali l'uno dei quali essendo completamente insolubile nell'alcool, può essere facilmente isolato. A tal uopo si scioglie il sudetto residuo nell'acqua, e vi si aggiunge il suo volume d'alcool forte, il quale precipita il sale sodico d'un acido particolare, che l'autore ha chiamato *paradipimalico*.

La sua composizione può rappresentarsi colla formola $C_6H_8O_5Na_2+H_2O$; scaldato a 100° perde H_2O, e a 200° si trasforma in $C_6H_6O_4Na_2$, perdendo $2H_2O$.

Gli altri due sali che fanno parte dei prodotti secondarii della preparazione dell'acido idracrilico sono poco solubili nell'alcool a 95 p. %, ma si disciolgono nell'alcool a 90 p. %; uno di questi due sali è l'acrilato sodico $C_3H_3O_2.Na$, identico con l'acrilato ordinario, e l'altro ha per composizione $C_6H_8O_5Na_2$. L'autore ha chiamato l'acido $C_5H_{10}O_5$, corrispondente a quest'ultimo sale, *acido diidracrilico*.

Costituzione dell'acido idracrilico. Non possono esistere che due soli acidi monobasici e diatomici $C_3H_6O_3$, contenenti il gruppo caratteristico COOH, e questi acidi sono l'acido etilenlattico ed etilidenlattico. L'esistenza dell'acido idracrilico, differente da questi due, non è dunque spiegabile in questa ipotesi; l'autore ammette in conseguenza che il gruppo COOH non sia il solo che dà il carattere acido ad un composto, ma che il gruppo C_2OOH cioè $O\left\langle\begin{matrix} C \\ | \\ COH \end{matrix}\right.$ abbia pure la stessa proprietà ed attribuisce all'acido idracrilico la formola di struttura

$$\begin{matrix} & CH_2OH \\ & | \\ & CH \\ O\langle & | \\ & CHOH. \end{matrix}$$

Digitized by Google

J. Meyer — *Influenza dell'ammoniaca negli opificii dove si impiega il mercurio*, p. 23-34.

L'autore è arrivato ad evitare gli effetti funesti del mercurio sugli operai, spandendo tutte le sere nell'opificio un mezzo litro d'ammoniaca; dopo il 1868, epoca in cui questa pratica fu introdotta negli opificii di stagnatura di Chaumy, nessun operaio è stato colto da accidenti mercuriali. *Comptes Rendus* t. LXXVI, p. 648.

J. Mauthner — *Fatti relativi alla nevrina*, p. 34.

L'autore, distillando una gran quantità di bile putrefatta, ha ottenuto trimetilamina, proveniente dallo sdoppiamento della nevrina contenuta in essa; infatti ha constatato che la nevrina, abbandonata alla putrefazione dà trimetilamina. Però non ha trovato nella sudetta bile, l'altro prodotto di sdoppiamento della nevrina cioè il glicol.

Egli ha osservato inoltre che la presenza di un eccesso di nevrina nella bile, impedisce la fermentazione. *Annalen der Chemie und Pharmacie* t. CLXVI p. 202.

F. Hinterberger — *Sull'escretina*, p. 35.

L'escretina, ottenuta per la prima volta da Marcet, è stata considerata come un composto solforato $C_{78}H_{156}SO_2$.

L'autore ha ottenuto da 50 chilogr. di escrementi freschi, 8 grammi di escretina pura; l'analisi di essa ha condotto alla formola $C_{20}H_{36}O$, che si avvicina molto a quella della colesterina $C_{22}H_{44}O$, colla quale però differisce molto pei caratteri fisici e chimici.

Per ottenere l'escretina pura si trattano gli escrementi due volte con alcool bollente, dal quale, dopo otto giorni, si separa un precipitato, quasi nero dopo disseccamento, che contiene un po' di escretina ed il sale di magnesio di un acido della bile o d'un nuovo acido; la sua composizione è rappresentata dalla formola $C_{56}H_{113}MgAzO_{11}$. La soluzione alcoolica, dalla quale si è separato il precipitato, trattata con latte di calce dà un precipitato che contiene l'escretina; si lava questo precipitato, e si spossa con un miscuglio bollente d'alcool ed etere, dal quale, dopo otto giorni d'esposizione a 0°, si separa l'escretina in aghi gialli; poscia si scolora con carbone animale e si fa cristallizzare al di sotto di 0° dall'alcool a 95 %.

Annalen der Chemie und Pharmacie t. CLXVI, p. 213.

Onimus — *Sul sangue putrido*, p. 37.

Per la dialisi, a moderata temperatura, del sangue di ammalati colpiti da febbre tifoidea, o del sangue di bue o di porco, l'autore ha osservato che l'acqua esterna al dializzatore diventa lattosa, e contiene una quantità di vibrioni, bacteri, ecc.

Ignettando nei conigli alcune gocce di quest'acqua, essi non presentano alcun sintomo morboso, mentre soccombono per l'inoculamento d'una goccia di sangue dializzato.

Da questi fatti l'autore conchiude che il virus dalla infezione putrida non è un fermento organizzato appartenente alla famiglia dei vibrioni, che non è una sostanza dializzabile, e che gli organismi inferiori sono il risultato e non le cause delle alterazioni pudride. *Académie de médicine*, *seduta dell'11 marzo 1873.*

Schiff — *Esperienze sulla digestione stomacale*, p. 36-37.

Per conoscere la capacità digestiva dello stomaco, l'autore fa agire un volume conosciuto della infusione dello stomaco, fatta in 500 grammi d'acqua acidulata, sopra un certo peso d'albumina: dosando poscia l'albumina non trasformata in peptone, ha, per differenza, la quantità di albumina digerita. Però i risultati ottenuti collo stesso stomaco, variano colla concentrazione dell'infusione, col grado di sua acidità e con la durata della digestione.

In un'altra serie di esperienze l'autore ha obliterato con la paraffina il pancreas d'un cane, ed ha osservato che la digestione non è per nulla disturbata.

La nazione, gennaro 1873.

Perfezionamenti nella fabbricazione dell'acido solforico, p. 37.

Digitized by Google

Il perfezionamento indicato da Lamy, è stato introdotto in Francia. Esso consiste nel fare attraversare ai gas caldi, che escono dai forni a pirite, grandi recipienti di piombo, da sotto in sopra; questi recipienti sono riempiti di coke o silice porosa, che si trova sempre umettato con acido solforico debole il quale è versato dalla parte superiore, e perde il 13 % d'acqua pel contatto coi gas caldi.

L'acido solforico è, per questa operazione, ridotto a 60° B.

Bullettin de la Société d'Encouragement, aprile 1873.

Sulla desolforazione totale della pirite, p. 37-39.

I residui che si ottengono dalle piriti nella fabbricazione dell'acido solforico, constano di sesquiossido di ferro impuro; contenendo però da 4 a 5 p. % di solfo, sono senza uso. M. Perret ha ottenuto una desolforazione completa di questi residui, sottomettendoli ad un secondo arrostimento per mezzo del calore sviluppato dal primo. *Bulletin de la Société d'Encouragement*, aprile 1873.

C. Paul — *Stagnatura per via umida; ramatura e argentatura dell'ottone, del rame, del ferro, del zinco, ecc.* p. 39-40.

Si sa che il miglior modo di stagnare gli oggetti di ottone o di rame, è di farli bollire con stagno inglese granulato ed una soluzione di cremor di tartato, che scioglie lo stagno e lo depone sugli oggetti.

In quanto però agli oggetti di ferro e di zinco, devono essere dapprima ben puliti dallo strato d'ossido, ricoperti da uno strato di rame, per potere essere poi stagnati. Per l'argentatura, si strofinano gli oggetti ricoperti di rame con una soluzione acquosa di cianuro potassico e nitrato d'argento, contenente creta fina in sospensione. *Dingler's polytecnisches Journal*, t. CCVIII, p. 47.

O. Gaudoin — *Ramatura del ferro della ghisa, e dell'acciajo*, p. 41 42.

1° Processo: *Ramatura per via secca.* Si fonde del rame in un crogiuolo sotto uno strato di criolite e di acido fosforico, e vi si immergono gli oggetti preventivamente portati ad una temperatura vicina a quella del bagno.

2° Processo.—Si fonde un miscuglio di 1 p. fluoruro o cloruro di rame e 5 a 6 p. di criolite, aggingendovi un po' di cloruro di bario per innalzare il punto di fusione. In questo miscuglio fuso si introducono gli oggetti a ramare.

3° Processo: *Via umida.*— Secondo l' autore per ottenere buone ramature per via umida, bisogna far uso di bagni molto acidi, con che le porzioni degli oggetti che non sono ben pulite, restano in contatto col bagno acido, sino a che non sono capaci a ricevere il rame.

Un eccellente bagno si ottiene con l'ossalato di rame combinato con biossalato o quadriossalato di potassio. *Revue industrielle*, febbraro 1873.

J. M. Crafts—*Sul dosamento dell'ossido ferrico per mezzo dell'iposolfito di sodio*, p. 50-57.

Il miglior solvente per l'ossido ferrico nei minerali di ferro è l'acido cloridrico; ma questa soluzione non si presta al dosamento volumetrico del ferro col permanganato potassico, il quale richiederebbe l'impiego dell'acido solforico. La soluzione cloridrica potrebbe invece servire benissimo all'analisi volumetrica coll'iposolfito sodico.

L'autore ha modificato questo metodo dell'iposolfito sodico, in modo da ottenere risultati tanto esatti, quanto possano aspettarsi con un'analisi volumetrica.

Iposolfito sodico.—L'iposolfito sodico del commercio, purificato, deve essere ben seccato nella temperatura ordinaria. Se esso fosse puro, e se l'azione riduttrice sui sali ferrici avvenisse secondo l'equazione:

$$2Na_2S_2O_3+Fe_2Cl_6=Na_2S_4O_6+2FeCl_2+NaCl,$$

il peso del sale, da sciogliere in un litro d'acqua per fare una soluzione normale al ventesimo, dovrebbe essere $248/20$ = gr.12,4; però l'esperienza ha mostrato che bisogna moltiplicare questa cifra, per un coefficiente del quale si parlerà appresso.

Digitized by Google

Cloruro ferrico.—La soluzione di cloruro ferrico, che serve come punto di partenza, si fa sciogliendo il ferro puro (del quale si conosce la proporzione di carbonio) nell'acido cloridrico concentrato, ossidando all' ebollizione con alcune goccie d'acido nitrico e svaporando il liquido sino a che la crosta di cloruro ferrico comincia a disciogliersi con difficoltà; operando esattamente in questo modo, si può esser sicuri di non avere un grande eccesso di acido nel liquido. Per avere una soluzione normale al ventesimo di cloruro ferrico, contenente cioè $^{56}/_{20} \times ^{100}/_{99.65}$ l'autore ha dovuto sciogliere in un litro d'acqua gr.2,8098 di un fino filo di ferro contenente 99,65 0/0 di ferro metallico.

Preparando con questo metodo parecchie soluzioni al ventesimo di cloruro ferrico, si comparano colla soluzione d'iposolfito, per determinare quel coefficiente il quale moltiplicato per gr.12,4 stabilisce la qualità di sale che bisogna pesare ogni volta onde avere una soluzione normale al ventesimo corrispondente alla soluzione ferrica. La comparazione si fa trattando un dato volume della soluzione ferrica con un eccesso d'iposolfito, e titolando col jodio la quantità di quest' ultimo che resta inalterata. Il momento in cui la riduzione è terminata, viene indicato della reazione negativa col solfocianato potassico; e la quantità della soluzione di jodio che bisogna aggiungere, dalla reazione coll'amido.

Dosamento del ferro nei suoi minerali.— Si dosa il ferro nei minerali in cui esiste allo stato di sesquiossido, facendo bollire il minerale con acido cloridrico concentrato, e svaporando la soluzione sino al punto indicato nella preparazione della soluzione ferrica normale al ventesimo. Se si vuole dosare l' insieme degli ossidi ferroso e ferrico, si deve far precedere lo svaporamento da una ossidazione convenevole. Combinando le due operazioni, si arriva a determinare la quantità di ciascun ossido in un minerale di ferro.

In ogni determinazione di ferro, bisogna fare il primo titolamento per sapere presso a poco la quantità necessaria d'iposolfito che equivale a 100cc. della soluzione ferrica, onde potere, nelle operazioni successive, impiegare il venti per cento circa in più della soluzione d'iposolfito necessaria alla riduzione, e titolare, coi metodi che abbiamo esposto, l'eccesso di quest'ultimo.

O. Widman — *Sopra alcuni sali ammoniacali d'argento*, p. 64-65.

I sali seguenti sono stati ottenuti sciogliendo i sali d'argento in un eccesso d'ammoniaca, e cristallizzando queste soluzioni sopra un miscuglio di calce viva e sale ammoniaco, o saturando i sali con gas ammoniaco.

Tungstato d'argentodiammina $(Ag.2H_3Az)_2O_2WO_3$.— Si presenta in grossi cristalli tabulari; si scioglie nell'acqua, ma la sua soluzione si scompone in poco tempo. Scaldato a 60° perde tutta l'ammoniaca.

Molibdato d'argentodiammina $(Ag.2H_3Az)_2O_2MoO_3$.—Si presenta in cristalli probabilmente isomorfi coi precedenti. Ottenuto per via secca forma, come il sale precedente, una polvere bianca, che perde tutta l'ammoniaca a 65°,

Arseniato d' argentodiammina $\left.\begin{matrix}2(Ag.2H_3Az)\\Ag\end{matrix}\right\}O_3.AsO$.—Aghi incolori molto solubili nell'acqua; perdono facilmente l'ammoniaca all'aria, colorandosi in bruno rossastro.

S.-R. Paijkull — *Sopra alcune combinazioni del zirconio*, p. 65-67.

Il *cloruro di zirconio* è stato ottenuto per l' azione del cloro sopra un miscuglio d'ossido di zirconio e carbone. Esso s'unisce al percloruro di fosforo, formando il composto $2ZrCl_4+PCl_5$ che si fonde a 240° e si volatilizza a 325°; si combina pure col cloruro sodico dando il composto $ZrCl_4+2NaCl$.

Assorbe il gas ammoniaco e sembra che dia una combinazione $ZrCl_4+4AzH_3$.

Il *solfuro di zirconio* si ottiene per l' azione d' una corrente d'idrogeno solforato sul cloruro. Non è scomposto nè dall'aria, nè dall'acqua.

L'*ossicloruro di zirconio* si ottiene sotto forma di un precipitato amorfo bianco mescolando una soluzione d'idrato di zirconio con un eccesso d'acido cloridrico,

Digitized by Google

della composizione $2(ZrOCl_2)+13H_2O$. Se si lascia cristallizzare la soluzione d'ossido di zirconio nell'acido cloridrico, si ottiene un ossicloruro in aghi della composizione $ZrOCl_2+8H_2O$.

L'*idrato di zirconio*, seccato a 100°, ha per formola $ZrO(OH)_2$.

Il *solfato di zirconio* $ZrO_4.2SO_2+4H_2O$, cristallizza da una soluzione dell'ossido in un eccesso d'acido solforico, e perde $3H_2O$ a 100°.

L'*arseniato* $4\left[\begin{matrix}ZrO\\H\end{matrix}\right\} O_3.AsO\Big]+3H_2O$ è una polvere bianca insolubile nell'acqua e nell'acido cloridrico.

L'*ortofosfato* è un precipitato bianco, insolubile negli acidi, di composizione probabilmente variabile.

Ch. Froté e D. Tommasi — *Azione del cloruro di benzile sulla naftilamina*, p. 67-68.

Per l'azione del cloruro di benzile sulla naftilamina a caldo, e in presenza d' un po' di zinco, si ottiene un composto isomero colla cresilnaftilamina, la *benzilnaftilamina* $C_{10}H_7(C_7H_7)HAz$ la quale, sbarazzata dall' eccesso di cloruro di benzile per ebollizione prolungata, e dal cloruro di zinco per mezzo di lavamenti con acqua, poscia sciolta nell'alcool, svaporata a b. m. sino a consistenza sciroppòsa, e stesa su piatti, si presenta, dopo disseccamento, sotto forma di scaglie translucide brune.

Essa è molto solubile nell'etere freddo e nell' alcool; si fonde a 66-67° (la cresilnaftilamina a 79°).

E. Jacquemin — *Acido eritrofenico, nuova reazione del fenol e dell' anilina*; p. 68-70.

Aggiungendo acqua di cloro al fenol non si osserva nessuna reazione, e per addizione di ammoniaca al miscuglio non si manifesta colorazione alcuna. L' anilina al contrario trattata con acqua di cloro prende una tinta rosea che passa tosto al rosso bruno, e l'ammoniaca aggiunta al miscuglio aumenta l'intensità del colorito.

Con un miscuglio di fenol ed anilina, l' autore ha osservato, per l' addizione di acqua di cloro una colorazione rossa che diventa bleu pel trattamento con ammoniaca, e di nuovo rossa pel trattamento con acidi.

Da questi fatti l'autore conchiude che esiste un fenato di fenilamina, e che il nuovo corpo che si forma per l'azione dell'acqua di cloro sul fenato sudetto, è un acido rosso formante sali bleu.

L'autore continua lo studio di questo acido, al quale dà il nome di acido *eritrofenico*. Egli crede che questa reazione potrà essere utile nelle ricerche tossicologiche dell'anilina e dell'acido fenico, essendo essa una delle reazioni le più sensibili della chimica; infatti, aggiungendo ad un miscuglio di una goccia di fenol con una goccia d'anilina, due litri d'acqua e poscia ipoclorito di soda (contenente un piccolo eccesso di carbonato), il bleu comparisce dopo qualche minuto, e diventa in un'ora molto intenso.

E. Bourgoin — *Trasformazione dell'acido succinico in acido maleico*, p. 70-72.

Si sa che l'acido maleico, per l'azione dell'idrogeno, si trasforma in acido succinico. L'autore viceversa, riscaldando a 180° il succinato d'argento ha ottenuto l'acido maleico:

$$C_4H_4Ag_2O_4 = Ag_2 + C_4H_4O_4$$

Egli, distillando il succinato d'argento secco, ottenne una parte liquida che cede all'etere una sostanza la quale, per lo svaporamento di esso, si ottiene in cristalli fusibili a 130°, e che sono di acido maleico.

Oltre a questa parte liquida ottenne una sostanza cristallizzata, che va a deporsi sulle pareti della storta; in questa sostanza si trovano cristalli di acido maleico, fusibili a 130°, e cristalli di acido succinico, fusibili a 180°.

Digitized by Google

L. Prunier — *Sull'etilacetilene formato per sintesi e sulla sua identità col crotonilene*, p. 72-74.

L'autore volea constatare se l'etilacetilene, ottenuto per sintesi da Berthelot facendo passare in un tubo scaldato al rosso scuro un miscuglio di acetilene e di etilene, fosse identico col crotonilene, ottenuto da Caventou; tanto più che l'autore stesso, sottomettendo i carburi leggeri del petrolio (i quali contengono etilene ed acetilene) ad una temperatura blanda, avea precedentemente ottenuto crotonilene.

A tal uopo preparò l'etilacetilene per sintesi col metodo di Berthelot, fece arrivare nel bromo i prodotti della reazione, e separò il tetrabromuro di etilacetilene, $C_4H_6Br_4$. Dalla comparazione di questo corpo col tetrabromuro di crotonilene, ottenuto da Caventou, dedusse l'identità dei due idrocarburi.

Questa reazione sintetica stabilisce la costituzione del crotonilene il quale non è altra cosa che l'etilacetilene $C_2H_2(C_2H_4)$; dippiù assegna all'aldeide e all'acido crotonico, una costituzione simile a quella dell'etilacetilene.

F. de Lalande e Prud'homme — *Nota sopra un nuovo modo di produzione del cloro*, p. 74-77.

Lamy esaminando l'azione d'un miscuglio d'acido cloridrico e d'aria sui silicati, o sui miscugli di silice e cloruri attribuisce la formazione del cloro, alla presenza del sesquiossido di ferro e delle altre impurezze che si trovano nella sostanza attiva.

Gli autori fanno osservare come la reazione che essi studiarono precedentemente, non si limita alla silice, e che può formularsi d'una maniera più generale: « L'ossigeno sposta il cloro dai cloruri al rosso, ed in presenza d'un acido fisso capace di unirsi alla base così formata. » Inoltre fecero delle esperienze, i risultati delle quali sono che:

1° Il cloruro sodico e l'acido borico, messi in due navicelle diverse nel tubo scaldato al rosso, non danno, sotto l'influenza d'una corrente d'aria secca, che tracce di cloro.

2° Nelle stesse condizioni, un miscuglio di acido borico e cloruro sodico dà il 15 p. 0/0 di cloro.

3° Sottomettendo all'esperienza un miscuglio di cloruro sodico con 5 p. 0/0 d'ossido di ferro, si ottiene meno del 1/2 p. 0/0 di cloro.

Gli autori conchiudono adunque che è esatto che l'ossigeno sposta il cloro dai cloruri al rosso, in presenza d'un acido che si unisca colla base formantesi; che l'influenza dell'ossido di ferro e delle impurezze contenute nei prodotti, è insignificante allato della reazione precedente; e che, infine, nel caso in cui il miscuglio non è fatto direttamente, cioè qnando si impiega un sale degli acidi indicati, sottomettendolo però all'azione d'un miscuglio d'acido cloridrico ed aria, quest'ultimo scompone il sale, e si cade nel primo caso.

C. Aeby — *Sulla composizione del fosfato delle ossa*, p. 77-79.

L'autore, continuando le sue ricerche, ha trovato che il fosfato delle ossa fossili contiene, come elementi costituenti acqua ed acido carbonico. La sostanza disseccata sull'acido solforico, e scaldata a 200°, riprende il peso primitivo quando la si tratta con acqua con che si constata l'eliminazione e la ripresa dell'acqua di cristallizzazione.

La materia, scaldata verso 250° perde ancora acqua ed acido carbonico; verso 450° non perde più niente, e non può più riacquistare l'acqua e l'acido carbonico perduti.

Per una molecola di fosfato tricalcico si è trovato: 1/2 molecola d'acqua di cristallizzazione, 1/3 d'acqua basica, 1/3 di calce in eccesso e 1/6 d'acido carbonico. La costituzione del fosfato delle ossa è dunque molto complessa e la sua formola deve essere sestuplicata. *Journal für praktisce Chemie*, nuova serie, t. VI, p. 169.

A. Lielegg — *Preparazione dell'allume di cromo* p. 79-80.

Coi metodi ordinarii di riduzione del bicromato potassico in presenza di acido

Digitized by Google

solforico, avviene sempre un elevamento di temperatura, a causa del quale si ottiene una soluzione di allume di cromo in parte incristallizzabile. L'autore sostituisce agli agenti riduttori l'acido ossalico, il quale esercita in azione riduttrice completa a freddo. *Dingler's Polytechnisches Journal,* t. CCVII, p. 321.

C. Heumann — *Esperieza di corso sulla combustione,* p. 81.

L'autore, per dimostrare che la parte interna d'una fiamma è formata da gas non bruciato, impiega la seguente disposizione. Un cilindro di vetro (altezza = m0,30, diametro = m.0,06) è ricoperto, alla sua base superiore, da una rete metallica, la quale è attraversata, e sorpassata di poco, da un tubo retto (diametro = m.0,012), che entra per la base inferiore del cilindro, attraversando un turacciolo a due fori; per l'altro buco di questo turacciolo passa un piccol tubo destinato a portare il gas nel cilindro, mentre l'altro tubo serve al passaggio d' una corrente d'aria. Si riempie il cilindro con gas illuminante, al quale si appicca il fuoco alla parte superiore della rete; poscia facendo arrivare una corrente d' aria per mezzo dell' altro tubo, vedrà prodursi, all'estremità superiore del cono luminoso, una seconda fiamma che discende poco a poco, sino all'imboccatura del tubo ad aria.

Per rendere il fenomeno più apparente, si può fare arrivare, nella corrente d'aria un po' di polvere di carbonato di stronzio.

Deutsche chemische Gesellschaft, t. VI, p. 231.

Terrell — *Analisi d'un ossame umano fossile,* p. 85-86.

L'analisi di questo scheletro, trovato in Italia, ha dato:

1° *Falange del piede.*—Sbarazzata da tutte le parti estranee ha per composizione:

Fosfato di calce	56,76
» magnesia	1,71
Carbonato di calce	25,00
Perossido di ferro	0,06
Silice	traccie
Materie organiche azotate	4,07
Acqua	11,68
	99,28

2° *Parte spugnosa interna del calcagno.* È ricoperta da carbonato di calcio cristallizzato; ecco la sua composizione:

Fosfato di calcio	17,12
» magnesico	0,60
Carbonato di calcio	64,33
Silice ed argilla ferruginosa	8,31
Materie organiche azotate	2,49
Acqua	6,37
	99,22

Archives des missions scientifiques, 2ª serie, t: VII.

Engel — *Dei metalli nel corpo umano,* p. 86-87

I preparati metallici impiegati in medicina precipitano l'albumina quando essi sono acidi. Secondo l'autore, essi sono resi solubili ed assorbibili, grazie agli alcali del succo intestinale. Il liquido alcalino contenuto nella parte superiore dell' intestino tenue discioglie gli albuminati metallici insolubili; la bile ha la stessa azione. Bisogna che l'albumina sia in eccesso, se non gli alcali precipitano l' ossido del sale. Se si prende un sale il cui metallo, combinato all'albumina sia insolubile nei cloruri, come il solfato di rame, l'assorbimento non si fa colla stessa rapidità nelle differenti

Digitized by Google

parti dell'intestino tenue d'un coniglio sottomesso a regime vegetale. Si sa infatti che in questo caso la parte superiore dell'intestino tenue è acida e l'inferiore alcalina. Così se si legano le due estremità d' un' ansa intestinale verso il piloro, e vi s'ignetta una soluzione di solfato di rame, la morte dell'animale ha luogo dopo otto ore; mentre che se si eseguisce la stessa operazione presso la valvola ileo-cecale, l'animale muore dopo tre quarti d'ora.

Passando alla localizzazione ed alla eliminazione dei metalli l'autore dimostra che i sali metallici, assorbiti in piccola quantità, vanno a fissarsi sui globuli sanguigni e sono eliminati per la secrezione biliare, quando il globulo va a disfarsi nel fegato; e Bernard avea dimostrato che quando la quantità del sale metallico oltrepassa la quantità che può esser fissata dai globuli, la si trova nel plasma ed è eliminata colle urine. In quest'ultimo caso si hanno gli avvelenamenti acuti, e nel primo i cronici.

Dai dati precedenti l'autore calcola che la durata massima del globulo sanguigno è di trenta giorni. *Thèse de la Faculté de médicine de Nancy*, N. 1.

A. Baudrimont — *Sulla composizione dei guani, sulle alterazioni che essi subiscono, e sull'origine probabile dei fosfati del Lot*, p. 88 89.

I guani, abbandonati a loro stessi in una regione piovosa si alterano, scomparendo il carbonato d'ammoniaca e l'azoto, e restando il fosfato tricalcico che forma concrezioni, le quali rassomigliano a certe apatiti del Lot.

Dalla osservazione di questi fatti, l' autore ammette che le apatiti del Lot abbiano guani per origine. *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 645.

W. Pfeffer — *Dell'influenza dei diversi colori dello spettro sulla decomposizione dell'acido carbonico delle piante*, p. 99.

L'autore dalle sue esperienze conchiude che: la forza di decomposizione che esercitano sull'acido carbonico le diverse radiazioni, in presenza delle piante, corrisponde alla intensità luminosa che esse radiazioni possiedono nello spettro: Così rappresentando con 100 l'acido carbonico scomposto dal colore giallo si ha la scala:

Rosso	25,4
Arancio	63,0
Giallo	100,0
Verde	37,2
Bleu	22,1
Indaco	13,5
Violetto	7,1

Poggendorff's Annalen, t. CXLVIII, p. 86.

M. Filetti

Annalen der Chemie und Pharmacie.

1873, t. 167, fasc. 2° e 3°

H. Hayduck — *Intorno al fenantrene*, p. 177.

C. Pauly — *Notizia sulla combinazione* $C_{14}H_8S_2$; p. 187.

B. Rathke — *Sui clorosolfuri di carbonico*, p. 195 (1).

Prima di tutto l'A. dice di essere stato indotto a questo lovoro dal desiderio di esperimentare se le reazioni possibili per il gaz fosgeno lo sono anche per la corri-

(1) *Un breve cenno dei risultati contenuti in questi e nelle seguenti memorie di Rathke fu dato a p. 41 e 455 del t. II.*

Digitized by Google

spondente combinazione solforata, il cloruro di solfocarbonile. Per la preparazione di questo corpo esistono le indicazioni del Kolbe (1845) e quelle più recente di Carius. Rathke non conferma l' asserzione di Carius secondo il quale scaldando in tubi chiusi il solfuro di carbonio col pentacloruro di fosforo si ottiene il cloruro di solfocarbonilo. Egli dovette attenersi al primitivo metodo di Kolbe quantunque il ricavo sia scarsissimo. Trattando quindi il solfuro di carbonio col cloro l' A. ottenne tre clorosolfuri di carbonio; quello che si forma in maggiore quantità è il $CSCl_4$.

Per prepararlo l'A. modificò il processo di Kolbe in ciò che fece gorgogliare una corrente di cloro secco nel solfuro di carbonio puro onde impedire la formazione di prodotti ossigenati. Il ricavo fu di 320 gr. sopra un chil. di solfuro di carbonio. Il $CSCl_4$ è un liquido giallo dorato di odore disaggradevolissimo ed irritantissimo: bolle a 146°,5 fiono a 148°: il p. sp. (riferito all'acqua) è 1,712 a 12, 8° C.

Secondo l'A. questo corpo dovrebbe essere espresso dalla formola CCl_3. SCl e sarebbe da considerarsi come mercaptano metilico in cui tutto l'idrogeno venne rimpiazzato dal cloro, e sarebbe quindi perclorometilpercaptano. Quanto alle sue proprietà è interessante sapere che molti agenti danno luogo in suo contatto alla formazione di derivati del CCl_4 Scaldandolo p. es. per qualche tempo a 160° si scinde in CO_2.4HCl+S: questa modificazione avviene anche a bassa temperatura a contatto dell'aria umida e però il $CSCl_4$ deve essere conservato entro vasi ermeticamente chiusi: la potassa caustica e l'ammoniaca si comportano come l'acqua. L'anilina produce trifenilguanidina con separazione di solfo.

l'A. tentò di preparare anche la combinazione bromica corrispondente al corpo $CSCl_4$. L'azione del Br sul solfuro di carbonio è lentissima e solo in capo a molto tempo si può constatare la presenza del corpo cercato. Dal perclorometilmercaptano si può mediante sottrazione di 2 at. Cl, derivare il cloruro di solfocarbonilo: è una reazione non così semplice come sembrerebbe dapprima, formandosi sempre prodotti accessorii la cui separazione dal cloruro di solfocarbonilo non è senza difficoltà: il miglior modo di togliere il Cl è quello che impiega l'argento in polvere: il cloruro di solfocarbonilo è un liquido mobile di color rosso, di odor penetrante, fuma all'aria; per ottenerlo puro conviene trasformare nel suo polimero solido perchè in questo stato non contiene impurità; sembra che la polimerizzazione sia effettuata dalla luce.

Il cloruro di solfocarbonilo è un corpo che si presta ad una grande varietà di reazioni; trattandolo con benzina dovrebbe, nell'idea dell'A., prodursi una combinazione C_6H_5.CSCl che è il cloruro di un radical acido solforato e così sarebbe data la maniera per preparare quella classe finora sconosciuta di acidi i quali hanno nel carbossilo l'ossigeno (non dell'idrossilo ma del carbonilo) rimpiazzato dal solfo.

L'A. credeva che mediante l'eliminazione di cloro dal cloruro di solfocarbonilo si petrebbe ottenere il monosolfnro di carbonio CS finora indarno cercato: ma non vi riuscì.

Fu già detto che facendo reagire il gaz cloro sul solfuro di carbonio jodato si formano insieme al perclorometilenmercaptano, altri corpi meno volatili; uno di questi può essere separato sotto forma di prismi piatti incolori di lucentezza vitrea; la sua composizione è $C_2S_3Cl_6$ cioè $C\left\{\begin{matrix}Cl_2\\SCl\end{matrix}\right.$; sarebbe quindi un primo stadio del perclorometilmercaptano nel quale si trasforma quando l'atomo di S che tiene unite le molecole

$$\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}Cl_2\\SCl\end{matrix}\right.\\ |\\ S\\ |\\ C\left\{\begin{matrix}Cl_2\\SCl\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

viene rimpiazzato da due atomi Cl; fonde a 87°,4. Insieme al corpo solido $C_2S_3Cl_6$ l'A. trovò anche un corpo liquido sulla cui natura chimica non può dir nulla di definito.

B. Rathke — *Intorno all'azione degli amidi sul* $CSCl_4$ e $CSCl_2$, p. 24.

Questo lavoro forma la continuazione del precedente: l'A. comunica in esso il risulta delle sue esperianze intorno alle reazioni presentate dal perclorometilmercaptano. Nel sunto precedente fu già accennato all'azione della benzina su questo corpo: ora

Digitized by Google

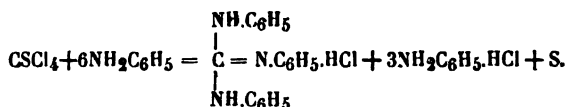
l'A. parla dell'azione dell'anilina: la quale a suo parere agirebbe nel modo seguente:

$$CCl_3.SCl+2NH_2.C_6H_5=CCl_3.S.NH.C_6H_5+NH_2.C_6H_5.HCl$$

Un derivato ben caratterizzato di questo prodotto dell'azione dell'anilina sul $CSCl_4$ si ottiene mediante la potassa o l'ammoniaca alcoolica: esso ha la costituzione $CHCl_2.S.O.C_6H_5$. Nel $CCl_3.S.NH.C_6H_5$ l'alcali ha rimpiazzato NH con O mentre per una azione riducente esercitata dall'alcool Cl fu sostituito da H. Questa composizione confermerebbe la formola adottata per l'anilide.

Ma questo anilido non è poi il prodotto finale della reazione fra il perclorometilmercaptano e l'anilina; in pari tempo (ed in maggior dose) si forma anche la *trifenilguanidina* (p. f. 143°) la quale corrisponde nelle sue proprietà alla combinazione ottenuta da Merz e Weith e da Hofmann dalla difenilosolfourea. Così pure si forma anche la *tioanilina*. Tutti questi corpi si trovano fra i prodotti della reazione che sono solubili nell'acqua: fra i prodotti insolubili l'A. isolò due corpi: uno di essi è la solfourea difenilica: l'altro è secondo Rathke lo stesso corpo che Merz e Weith ottennero insieme alla tioanilina scaldando l'anilina con solfo e che proviene da 2 molecole di tioanilina in cui S è andato al posto di 2H.

Riassumendo si può dire che durante l'azione dell'anilina sul $CSCl_4$ avvengono due reazioni la principale delle quali è la seguente:

$$CSCl_4+6NH_2C_6H_5 = \begin{matrix} NH.C_6H_5 \\ | \\ C = N.C_6H_5.HCl \\ | \\ NH.C_6H_5 \end{matrix} + 3NH_2C_6H_5.HCl + S.$$

Nell'altro si forma solfourea difenilica quasichè fosse solo $CSCl_2$ che entra in azione mentre 2 at. Cl vengono altrimenti impiegati: $CSCl_4 + 4NH_2.C_6H_5 = CS(NH.C_6H_5)_2 + 2NH_2.C_6H_5.HCl + 2Cl$. A contatto degli amidi basici il cloruro di solfocarbonilo produce *olii di senape*. A contatto di questo stesso cloruro agisce con eguale facilità la etilamina.

B. Rathke — *Trasformazione dei nitroderivati in acidi sulfonici*, p. 219.

Prolungando l'azione del solfito potassico sul clorpicrino allo scopo di ottenere una maggior dose di nitroformenodisulfonato potassico $CH(NO_2)(SO_3K)_2$ Krause trovò che il gruppo NO_2 alla fine scompare e che rimane nella soluzione un nuovo sale il formentrisulfonato potassico $CH.(SO_3K)3 + H_2O$. Rathke ripetè l'esperimento e trovò che questo sale proviene dal nitroformenodisulfonato potassico e non già da un'altra diversa metamorfosi del cloropicrino. La trasformazione del sale $CH(NO_2)(SO_3K)_2$ nel sale $CH(SO_3K)_3$ ha una grande importanza: essa presenta il primo caso di una sostituzione di NO_2 con SO_3K. Il radicale NO_2 che viene eliminato subisce a spese del solfito potassico una azione riducente che lo trasforma completamente in ammoniaca. Questa reazione non avviene secondo Rathke fra il solfito potassico e le combinazioni aromatiche.

C. Münder e B. Tollens -- *Intorno all'acido β bibromopropionico*, p. 222 (1).

Gli autori indicano dapprima il modo di preparazione dell'alcool bibromopropilico che loro servir doveva di materia prima della preparazione dell'acido bibromopropionico. L'alcool ottenuto bolliva fra 210 e 214°: Per la sua ossidazione diedero la preferenza all'acido nitrico poichè la reazione è più liscia. L'acido bibromopropionico dopo ripetute depurazioni fu ottenuto in bei cristalli (generalmente tavole rombiche) bianche, fusibili tra 63°-65°; il p. di eboll. si trova fra 220° e 240° (secondo Friedel e Machuca sarebbe 227°).

Benchè lo scopo principale del loro lavoro fosse lo studio della trasformazione del-

(1) *Fu già dato un breve sunto di questa memoria.*

Digitized by Google

l'acido bibromopropionico in acido acrilico gli A. hanno preferito studiare dapprima quest'acido per sè onde raccogliere elementi per decidere la questione se l'acido da loro preparato era identico oppure isomero coll'acido bibromopropionico ottenuto da Friedel e Machuca dall'acido propionico. A questo intento essi prepararono una serie di eteri e di sali.

Eteri: *Etere metilbibromopropionico* $C_3H_3Br_2O_2.CH_3$: è un liquido poco oleoso, quasi incoloro, d'odor di frutta, bolle a 203°. — *Etere etilbibromopropionico* $C_3H_3Br_2O_2.C_2H_5$: bolle a 211° fino a 214°; ha proprietà analoghe a quelle del precedente. — *Etere allilbibromopropionico* $C_4H_3Br_2O_2.C_3H_5$: bolle fra 215° e 220°: è un liquido d'odore gradito.

Sali: *Bibromopropionato di potassio* $C_3H_3Br_2O_2K$: le analisi però mostrano che il sale si ottiene sempre misto a sostanze meno ricche in bromo. Anche il sale ammonico diede occasione di constatare un fatto analogo. Inoltre gli A. prepararono il sale di calcio $(C_3H_3Br_2O_2)_2Ca + 2H_2O$, di strontio $(C_3H_3Cr_2O_2)_2Sr + 6H_2O$, di bario $(C_3H_3Br_2O_2)_2Ba$ (?), di argento $C_3H_3Br_2O_2.Ag$. Da queste indagini sugli eteri e sui sali dell'acido bibromopropionico gli A. deducono che esso è un acido ben caratterizzato e che le sue proprietà non si scostano molto da quelle che si potrebbero attribuire *a priori* all'acido bibromopropionico. Secondo la teoria possono esistere tre acidi bibromopropionici aventi ognuno la seguente costituzione:

I.	II.	III.
CH.Br$_2$	CH$_3$	CH$_2$Br
|	|	|
CH$_2$	CBr$_2$	CHBr
|	|	|
CO.OH	CO.OH	CO.OH

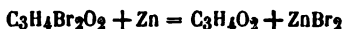
Per quanto poi riguarda la questione dell'identità o dell'isomeria degli acidi bibromopropionico degli A. e di Friedel e Machuca, gli A. dicono che il punto d'ebollizione che è lo stesso per amendue parlerebbe in favore dell'identità; d'altra parte trattando l'acido propionico (p. di eb. 139°-141°) con 4 at. Br essi ottennero solo una piccola quantità di acido bibromopropionico diverso da quello derivato dall'alcool all'alcool allilico.

Pel momento gli A. propongono di chiamare acido αbibromopropionico quello di Friedel e Machuca, e β-bibromopropionico quella da loro ottenuto nel modo sopra ricordato.

Prima di chiudere questo cenno è interessante il notare che insieme all'acido bibromopropionico gli A. ottennero quantità non insignificanti di cristalli che l'analisi constatò essere tribromuro d'allilo.

W. Caspary e B. Tollens — *Trasfosmazione dell' acido βbibromopropionico in acido acrilico*, p. 240.

Questo forma la seconda parte del lavoro di cui abbiamo già dato il breve sunto che precede. È noto che all'acido β bibromopropionico si può facilmente togliere 2 at. Br col mezzo della polvere di Zn: in questa reazione si forma acido acrilico secondo l'equazione:

$$C_3H_4Br_2O_2 + Zn = C_3H_4O_2 + ZnBr_2$$

L'acido fu da essi ottenuto combinato col piombo allo stato di acrilato piombico $C_3H_3PbO_2$, ottennero anche varii sali come l'acrilato d'argento $C_3H_3O_2Ag$, l'acrilato calcico $(C_3H_3O_2)_2Ca$, l'acrilato stronzico $(C_3H_3O_2)_2Sr$.

Particolare interesse presentano gli eteri dell' acido acrilico: malgrado ripetuti tentativi non si era riuscito ad ottenere questi corpi tantochè si aveva l'opinione che non esistessero. Siccome l'eliminazione del Br dall'acido bibromopropionico conduce come vedemmo all'acido acrilico gli A. pensarono che si potrebbe giungere agli eteri del medesimo acido coll'eliminazione del bromo da questi stessi eteri. Infatti ciò corrisponde completamente essendo gli autori riusciti a preparare allo stato puro l'etere metilacrilico $C_3H_3O_2.CH_3$, etilacrilico $C_3H_3O_2.C_2H_5$, allilacrilico $C_3H_3O_2.C_3H_5$,

Digitized by Google

ed infine l'acido acrilico libero $C_3H_4O_2$ mediante la decomposizione dell'acrilato di piombo coll'idrogeno solfurato alla temperatura di 170°.

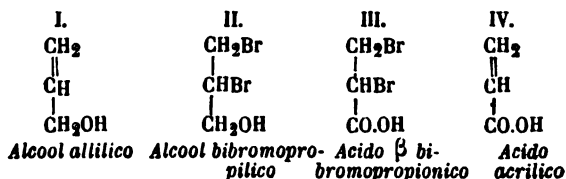
Quanto all'azione dell'idrogeno nascente sull'acido acrilico ed alla sua conversione in acido propionico, gli A. credono di poter asserire, che l'acido acrilico dopo un lungo contatto coll'amalgama di sodio si trasforma in acido propionico, mentre questa reazione non avviene in una soluzione acida e in breve tempo.

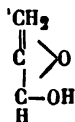
Trattando l'acido acrilico con Br_2 esso si converte di nuovo in acido β bibromopropionico, lo stesso da cui si ottiene. Concludendo gli A. dicono che togliendo bromo all'acido β bibromopropionico si forma l'acido acrilico, il quale è identico con quello ottenuto dall'acroleina ed in secondo luogo che i varii eteri dell'acido acrilico si ponno ottenere del pari dall'acido β bibromopropionico. In questa eliminazione di bromo non avviene un'intima rivoluzione atomica, poichè l'acido acrilico combinato con Br_2 è ancora identico con quello da cui viene derivato.

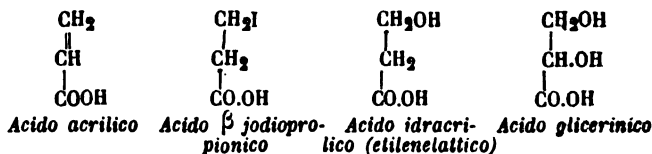
A contatto dello zinco e dell'acido solforico l'acido acrilico non si converte in acido propionico ma lo è invece a contatto dell'amalgama di sodio.

B. Tollens — *Sulla costituzione dei derivati allilici ed acrilici*, p. 257.

Le formole usate da Münder, Caspary e Tollens sono le seguenti:

I.	II.	III.	IV.
CH_2	CH_2Br	CH_2Br	CH_2
‖	│	│	‖
CH	$CHBr$	$CHBr$	CH
│	│	│	│
CH_2OH	CH_2OH	$CO.OH$	$CO.OH$
Alcool allilico	*Alcool bibromopropilico*	*Acido β bibromopropionico*	*Acido acrilico*

Wislicenus propone per l'acido acrilico un'altra formola:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ C \!>\! O \\ | \\ C{-}OH \\ H \end{array}$$

e crede che essa s'accordi con quella dell'alcool allilico come la formola suindicata di Münder, ecc. Tollens contraddice quest'opinione con argomenti suggeriti dai risultati delle sue ed altrui indagini e soggiunge anzi che egli propone pei derivati acrilici sotto indicati le seguenti formole:

CH_2	CH_2I	CH_2OH	CH_2OH
‖	│	│	│
CH	CH_2	CH_2	$CH.OH$
│	│	│	│
$COOH$	$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Acido acrilico	*Acido β jodiopropionico*	*Acido idracrilico (etilenelattico)*	*Acido glicerinico*

Tollens contraddice anche Carstanjen che assegna all'acroleina, all'alcool allico ed all'acido acrilico formole diverse dalle sue perchè dall'epicloridrina mediante l'eliminazione di HCl si forma acroleina.

Max von Pettenkofer — *Sopra gli alimenti in generale e sul valore dell'estratto di carne come alimento dell'uomo in particolare*, p. 271.

Di questa memoria che è di un interesse generale verrà pubblicata una traduzione sulla Gazzetta.

Digitized by Google

Ad. Lieben ed E. Paternò — *Sulla distillazione secca del formiato di calce*, p. 293.

Questa memoeia trovasi a pag. 290 della Gazzetta Chimica (1873).

F. Wislicenus — *Sopra gli acidi lattici isomeri*, p. 302.

Comincia l'autore col parlare dell'acido lattico otticamente attivato contenuto nel liquido della carne (acido paralattico).

In una notizia preventiva comunicata alla Soc. Ch. di Berlino l'autore ha già fatto conoscere il risultato della sua indagine, che cioè l'acido lattico della carne è una miscela di due acidi diversi di cui uno (quello predominante) è destrogiro e forma sali ben cristallizzati, mentre l'altro (quello in dose molto minore) non possiede che un debolissimo potere di cristallizzazione. Pel primo di questi acidi l'A. propone il nome di acido paralattico. Egli prepara quest'acido col così detto « estratto di carne Liebig » ottenendolo dapprima allo stato di sale di zinco (circa 2 p. 0/0 del peso di estratto di carne impiegato). Fu questo tra i sali dell'acido paralattico quello meglio indagato dall'autore. Wislicenus dice a questo proposito che le indicazioni date da Engelhardt sul lattato di zinco (dell'acido lattico della carne) e riprodotte in tutti i trattati si devono attribuire ad una miscela di sali non già al paralattato puro. Non v'è accordo fra i risultati di Engelhardt e quelli di Wislicenus; sia per riguardo alla forma cristallina che alla solubilità nell'acqua del paralattato di zinco. Lo stesso può dirsi anche del sale di calce benchè intorno a questo l'A. non possa comunicare molti particolari stante la scarsezza del materiale di cui disponeva.

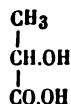
Trasformazione dell'acido paralattico in acido lattico di fermentazione. L'A. ripetè le indagini di Strecker e trovò che l'acido lattico otticamente attivo (paralattico) sottoposto ad una temperatura di 35° a 150° si trasforma (ad eccezione di una piccola porzione che distilla coi vapori d'acqua) a poco a poco completamente negli anidridi dell'acido lattico di fermentazione otticamente inattivo. L'acido paralattico si converte in anidrido anche alla temperatura ordinaria e produce eteri otticamente attivi.

Considera poi l'A. il potere rotatorio dell'acido paralattico e dice che il positivo potere rotatorio specifico dell'acido paralattico in soluzione acquosa diminuisce molto e prontamente ad ogni successiva aggiunta d'acqua, ma cresce poi a poco a poco con lungo riposo senza però raggiungere il suo primitivo valore.

Parlando del contegno chimico dell' acido paralattico l'A. soggiunge che quest'acido scaldato con acido solforico allungato a 130° si converte in aldeide ed acido formico precisamente come fu già osservato da Erlenmeyer sull'acido lattico di fermentazione. Questo però non basta per attribuire ai due corpi la medesima struttura. Più sicuri indizii possono a questo riguardo fornire le esperienze di ossidazione eseguite dall'A.; da queste concluse trasformarsi l' acido paralattico (sottoposto all' azione ossidante di $K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4$) in acido acetico e formico.

Costituzione dell'acido paralattico. Dalle sue esperienze dice Wislicenus di potere con persuadente certezza dedurre che l'acido paralattico coincide nella sua struttura coll'acido lattico di fermentazione in cui si trasforma sotto l'influenza del calore. L'uno e l'altro si convertono in acido formico ed aldeide acetica sotto l'influenza dell'acido solforico, e l'uno e l'altro forniscono coll'ossidaziono acido acetico e formico. Wislicenus dice che sinora non v'è una ragione per dare all'acido paralattico una struttura diversa di quella dell'acido lattico di fermentazione e quindi gli assegnerebbe la formola:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

Digitized by Google

Egli conclude poi la sua erudita memoria dicendo che ritiene l' acido paralattico e l'acido lattico di fermentazione come combinazioni solo *geometricamente isomere.*

Wislicenus — *Intorno all'acido etilen-lattico*, p. 346.

α) Acido etilenolatico per sintesi } L'A. ottenne α) decomponendo l'etilenolattato β) Acido etilenolattico della carne } di zinco , β) dall' estratto di carne: studiò i sali di zinco, calcio, potassio di ambedue questi acidi e conclude la sua memoria coll'accennare le ragioni per le quali egli li riterrebbe identici; mancano però ancora gli elementi per una decisiva soluzione della questione.

C. E. Groves — *Sulla formazione del naftochinone mediante l' ossidazione diretta della naftalina*, p. 357.

Per preparare il chinone dalla naftalina l'A. adottò il processo di Graebe e Liebermann che trasformano come è noto ad ognuno, direttamente gli idrocarburi in chinoni mediante il trattamento con acido cromico ed acido acetico. Il naftochinone così ottenuto è giallo chiaro, cristallino, fonde a 125° e sublima già sotto i 100°: si volatilizza facilmente in un'atmosfera di vapor acqueo. I risultati dell' analisi corrispondono alla formola $C_{10}H_6O_2$. L'acido solforoso è inerte sul naftochinone, ma l'acido iodidrico concentrato e il fosforo amorfo lo trasformano in idronaftochinone (p. f. 176°) $C_{10}H_6O_2.H_2$. Facendo bollire 1 mol. di idronaftochinone in soluzione acquosa con 1 mol. di naftochinone, quest'ultimo si scioglie e col raffreddamento cristallizza l'idronaftochinone $C_{20}H_{14}O_4$ color di porpora che corrisponde all' idrochinone verde della serie della benzina.

Hlasiwetz e Kachler — *Postscriptum alla memoria intorno ad alcuni nuovi derivati dell'acido solfocarbaminico*, p. 360

Gli A. soggiungono che ad eccezione dei derivati anilici tutte le combinazioni da loro descritte furono scoperte da Zeise e da questo comunicate nel 1842 al congresso dei naturalisti di Stockolma.

H. Ranke — *Prova sperimentale della possibilità della combustione spontanea del fieno*, p. 361.

In questa memoria descrive l'autore un caso di ignizione spontanea di un ammasso di fieno e comunica le esperienze che istituì onde studiare le cause e le circostanze del fenomeno. Interessanti sono le osservazioni termometriche da lui eseguite. La temperatura del fieno che entra spontaneamente in combustione è superiore al p. di f. dello stagno, inferiore a quello del piombo; essa è quindi compresa fra 280° e 320°.

Secondo l'A. devesi l'ignizione alle proprietà piroforiche del fieno che si è carbonizzato da sè lentamente.

Luigi Gabba.

Bulletin de la Société chimique de Paris

t. XIX n° 7 (1)

Berthelot — *Sui solfovinati*, p. 295-300.

Reazione dell'acido solforico sull'alcool — 1° Mescolando poco a poco i due corpi raffreddati, e mantenendo il miscuglio a 0°, si forma un acido solfovinico particolare. I suoi sali si trasformano, per l'ebollizione nei sali dell'acido ordinario.

2° L'acido concentrato e l'alcool assoluto, mescolati senza precauzioni speciali, danno

(1) *Diamo qui il sunto delle memorie contenute nel n. 7 del Bulletin, che avremmo dovuto dare a p. 334.*

Digitized by Google

luogo all'acido etilsolforico; la combinazione si verifica sotto l' influenza del tempo ed arriva verso un limite fisso che non può oltrepassare. La reazione è accelerata da uno scaldamento a 100° per alcuni istanti; se però questo dura molto tempo, la quantità dell'acido solfovinico diminuisce, in seguito alla formazione d' un poco d'etere ordinario.

3° La produzione dell' etere ordinario è abbondantissima verso 145°; verso 160 a 170° si forma anche dell'etilene.

Reazione dell'acqua sull'acido solfovinico e i suoi sali. La influenza dell' acqua si manifesta nella produzione dell'acido solfovinico e dei suoi sali per il fatto che la formazione di quest'acido non oltrepassa un certo limite, stabilendosi, come nella formazione degli altri eteri composti, uno stato di equilibrio tra l'alcool, l'acido solforico, l'acido solfovinico e l'acqua. Reciprocamente, se si aggiunge acqua all' acido solfovinico o ad un solfovinato, vi ha riproduzione dell'alcool e dell'acido.

La decomposizione dei solfovinati è più lenta a prodursi nelle soluzioni, che quelle dell' acido solfovinico, ed offre questo carattere particolare, cioè: che una volta cominciata essa si accelera sempre più, poichè l'acido solforico risultante mette in libertà una quantità equivalente d'acido etilsolforico, il quale è scomposto dall'acqua più rapidamente che i suoi sali. È perciò utile di mantenere le soluzioni dei solfovinati, durante la loro evaporazione o conservazione, allo stato di neutralità o di leggera alcalinità, aggiungendovi un po' di carbonato o bicarbonato alcalino.

I solfovinati conosciuti si alterano pure più o meno lentamente, quando sono conservati allo stato cristallizzato; essi contengono tutti dall'acqua di cristallizzazione, e l'autore non sa che cosa si passerebbe alla temperatura ordinaria, se questi cristalli fossero anidri.

W. Heintz — *Sull' acido didenlattamidico e l' acido nitrosodidenlattamidico*, p. 304-306.

L'acido dietilidenlattamidico, o per abbreviare didenlattamidico, è stato ottenuto dall'autore aggiungendo acido cloridrico all'aldeidato d'ammoniaca prima dell'aggiunzione d'acido cianidrico, nella preparazione dell'alanina.

Sale acido d'ammonio $C_6H_{10}(AzH_4)AzO_4$. Si prepara saturando l' acido libero con ammoniaca, svaporando, e lasciando cristallizzare lo sciroppo che si ottiene. È in lamelle rettangolari scomponibili col calore.

Sale di bario. È una massa alcalina incristallizzabile.

Sale di zinco $C_6H_9AzO_4Zn$. Croste cristalline poco solubili nell'acqua, solubili nell'acido cloridrico.

Sale di cadmio $C_6H_9AzO_4Cd$. Si prepara sciogliendo il carbonato di cadmio in una soluzione di acido libero ed evaporando sopra acido solforico. È uno sciroppo solubile nell'acqua e che diviene poco a poco insolubile, trasformandosi in un altro sale che contiene meno acqua.

Sale di piombo. Sciogliendo, sino a reazione alcalina, l'idrato di piombo nell'acido libero, precipitando coll'acido carbonico l'eccesso di piombo, concentrando il liquido ed addizionandolo di alcool caldo, si ottiene per raffreddamento una massa cristallina che è il sale di piombo.

Sale d'argento. È un precipitato bianco che detona leggermente col calore.

Cloridrato didenlattamidico $(C_6H_{11}AzO_4)_2HCl$. Si ottiene in aghi appiattiti sciogliendo l'acido didenlattamidico nell'acido cloridrico fumante, svaporando nel vuoto il liquido, trattando con acqua il residuo sciropposo e svaporando la soluzione sopra acido solforico.

Azotato didenlattamidico. È uno sciroppo difficilmente cristallizzabile, solubile nell'alcool e riprecipitabile con etere.

Acido nitrosodidenlattamidico. Aggiungendo azotito di calcio secco all'acido didenlattamidico sciolto nell'acido azotico concentrato (evitando un elevamento di tempeeatura) aggiungendo acqua, scaldando leggermente, neutralizzando con calce ed

Digitized by Google

evaporando a bagno maria, si ottiene un residuo, che, sciolto nell'alcool, lascia depositare, per l'addizione di etere, flocchi bianchi di nitrosodidenlattamidato di calcio.

Scomponendo il sale calcico così ottenuto con acido ossalico, si ottiene l'acido libero il quale forma cristalli incolori solubilissimi nell'acqua e l'alcool; esso contiene $3H_2O$.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXV, p. 44.

J. Wislicenus Fr. Urech — *Ricerche sintetiche sugli acidi* $C_nH_{2n}(COOH)_2$. *Acido etilmalonico,* p. 306-307.

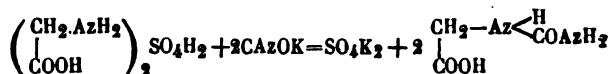
Wislicenus avea mostrato che per la decomposizione dell'acido cianobutirico bruto con la potassa, si ottiene un acido il cui sale di piombo è insolubile: questo sale sottoposto all'azione dell'H_2S dà una massa sciroppposa, cristallizzabile in parte e che fu considerato come un miscuglio di acido pirotartrico (parte cristallizzabile) e di acido etilmalonico (parte sciropposa). Ricerche posteriori hanno mostrato che la parte cristallizzabile è pure costituita da acido etilmalonico.

Gli autori hanno inoltre studiato i sali di zinco, rame e piombo di quest'acido.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXV, p. 93.

J. Wislicenus — *Sull'acido idantoico ottenuto per l'azione dell' acido cianico sulla glicocolla,* p. 308.

L'autore ha trattato gr.2 di glicocolla, trasformata in solfato, con un leggero eccesso di cianato potassico in soluzione calda, ha aggiunto alcool ed ha svaporato a secco il liquido filtrato, il quale, cristallizzato dall'alcool dà una massa cristallina di acido idantoico. La sua formazione può rappresentarsi colla seguente equazione:

$$\left(\begin{matrix}CH_2.AzH_2\\ | \\ COOH\end{matrix}\right)_2 SO_4H_2 + 2CAzOK = SO_4K_2 + 2 \begin{matrix}CH_2-Az\lt^{H}_{COAzH_2}\\ | \\ COOH\end{matrix}$$

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXV, p. 103.

G. Merk — *Sull'isociamina,* p. 323.

Hoehn ha mostrato che la isociamina non si può ottenere che allo stato di una massa cerosa, mentre che nella maggior parte dei trattati di chimica si trova che essa è una sostanza cristallizzata.

L'autore ha trovato che distillandola in una corrente d'idrogeno si ottiene allo stato di un liquido incoloro, solubile nell'alcool e nell'etere, di un odore che richiama quello della conicina. I suoi sali sono solubili e difficilmente cristallizzabili.

L'autore non ha ancora esaminato la sua azione sull'economia animale.

News Jahrbuch für Pharmacie, t. XXXVIII, p. 203.

A. Faust — *Sulla frangulina e l'acido frangulico,* p. 323-325.

L'acido fraugulico si produce per lo sdoppiamento della frangulina. Per ottenerlo in grande l'autore fa bollire la scorza di ontano con acqua, dopo un'ora aggiunge soda e continua a far bollire. Il liquido filtrato, neutralizzato con acido cloridrico, lascia depositare, per una ebollizione prolungata, l'acido frangulico che si lava, si secca, si scioglie nell'alcool e si precipita succcessivamente con acetato neutro e sottoacetato di piombo. L'acido fraugulico si trova in quest'ultimo precipitato dal quale si mette in libertà per mezzo dell'idrogeno solforato in presenza di alcool bollente.

L'acido frangulico cristallizza dall'alcool bollente in aghi di color arancio o bruni; si fonde a 252-254°.

Scaldato con polvere di zinco dà antracene; la sua formola è $C_{14}H_8O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ e perde tutta l'acqua a 180°.

L'autore ha ottenuto inoltre l'acido dibromofrangulico $C_{14}H_6Br_2O_4$ sotto forma di una polvere cristallina rosso pallido, pochissimo solubile nell'alcool freddo, e l'acido diacetilfrangulico, scaldando l'acido frangulico a 150 con un eccesso di cloruro di acetile; si fonde a 184°

Digitized by Google

L'acido frangulico è un diidrossilantrachinone, cioè a dire un isomero dell'alizarina.

Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CLXV, p. 229.

W. Helbig — *Sopra un nuovo processo di fabbricazione della soda caustica*, p. 325.

Le liscivie di soda ottenute per l'azione della calce sul carbonato di sodio, contengono, oltre alle altre impurezze, composti cianici e sopratutto solforati. Per eliminare questi ultimi l'autore svapora le liscivie in caldaje di ghisa, fonde il residuo solido e fa gorgogliare nella massa fusa una corrente d'aria, la quale vi arriva per mezzo di un tubo di ferro. Così lo zolfo è interamente ossidato, ed il carbone proveniente dalla decomposizione dei composti cianici viene a galleggiare alla superficie.

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCVI, p. 375.

H. Joulie — *Saggio commerciale dei nitrati*, p. 325-326.

L'autore scalda i nitrati in un crogiuolo di porcellana con cloruro ammonico, onde trasformarli in cloruri, e dosa il cloro prima e dopo l'operazione per mezzo d'una soluzione titolata di nitrato d'argento e di cromato potassico. La differenza tra le due cifre ottenute rappresenta il cloro che si è sostituito all'acido azotico, e che, moltiplicato per 1,52, dà la quantità di acido nitrico contenuto nei nitrati.

Comptes Rendus t. LXXVI, p. 230.

Processo Monnier per l'estrazione del rame, p. 327-328.

L'arrostimento dei minerali di rame solforati, con la soda produce solfato acido di sodio e gli ossidi di ferro e di rame. Ad una temperatura più elevata i solfuri metallici sono trasformati in solfati sotto l'influenza dell'acido solforico del solfato acido di sodio; ma il solfato di ferro si decompone di nuovo.

Trattando in seguito la massa con acqua essa trasporta il solfato di rame ed il solfato di sodio, il quale si separa in maggior parte con una cristallizzazione mentre il solfato di rame si secca, si calcina con carbone, si lava con acqua, e si sottomette all'affinamento il residuo formato di rame metallico e di ossido.

Engineering and Mining Journal, 1872, n. 8.

Sull'estrazione del rame del processo Hunt e Douglas, p. 328.

Questo processo per via umida consiste nella decomposizione dell'ossido di rame con cloruro ferroso in presenza di cloruro sodico, nel quale il cloruro ramoso è solubile, e nella decomposizione del cloruro ramoso con ferro.

Il cloruro ferroso risultante dall'azione del ferro sul cloruro ramoso, è impiegato per ridurre una nuova quantità di minerale.

Berg und Hüttenmann Zeitung, t. XXXI, p. 430.

Campani — *Ricerca dello zucchero di uva e dello zucchero di latte*, p. 328.

Il reattivo impiegato dall'autore è una soluzione concentrata di sottoacetato di piombo addizionata di una soluzione diluita di acetato di rame. Le soluzioni di zucchero di uva e di zucchero di latte, bollite con 5cc. di questa soluzione, producono un precipitato giallo; lo zucchero di canna non agisce invece sopra questo reattivo. Se le soluzioni sono concentrate, il precipitato è rosso.

Archiv der Pharmacie, t. CXCVIII, p. 51.

R. Boettger — *Ricerca dell'alcool amilico nell'alcol ordinario*, p. 329.

Aggiungendo alcuni pezzetti di joduro potassico all'alcool ordinario, questo si colora in giallo se contiene 0,5 ad 1 p. 0/0 di alcool amilico; questo coloramento è però dovuto a certi acidi liberi contenuti nello spirito di patate. L'autore dà un'altra reazione i cui risultati sono più costanti: una soluzione diluitissima di permanganato è scolorata più facilmente dall'alcool amilico che dall'etilico.

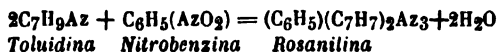
Polytech. Notizblatt, t. XXVIII, p. 15.

Meister, Lucius e Brüning — *Fabbricazione della fucsina senza arsenico*, p. 329.

Nella fabbrica Meister, Lucius e Brüning, si è arrivato a preparare la fucsina senza

Digitized by Google

impiegare acido arsenico. La formazione delle rosanilina si fonda sull' azione della nitrobenzina sull'anilina commerciale o piuttosto sulla toluidina:

$$2C_7H_9Az + C_6H_5(AzO_2) = (C_6H_5)(C_7H_7)_2Az_3 + 2H_2O$$
Toluidina Nitrobenzina Rosanilina

Dingler's polytechnisches Journal, t. CCVI, p. 312.

Em. Kopp — *Sul carbone detto chimico, impiegato nella impressione dei tessuti*, p. 329-330.

La composizione di questo carbone è 80,25 p.% di carbonio puro, 15,75 d'idrogeno e d'ossigeno nel rapporto necessario per fare acqua, e 4 p. % di ceneri. Esso è attaccato dall'acido nitrico a bagno maria; la parte insolubile che si raccoglie sul filtro, ripresa con acqua bollente dà una soluzione bruna. La soluzione svaporata a bagno maria lascia una massa amorfa bruna contenente solfato di potassio.

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, t. XLII, p 353.

Mordente d'olio per colori d'anilina, p. 330.

Qnesto mordente si prepara agitando 2 chilog. d' olio girante, chil. 7,500 d'alcool poscia aggiungendovi 7 1/2 litri d'acqua e 500 gr. d'acido solforico. Questo miscuglio deve essere rimescolato sino a che non viene più a galleggiare olio alla superficie.

Moniteur de la Teinture, 5 febbraro 1873.

Rosso scarlatto per mezzo della fucsina, p. 330-331.

Si scalda verso 100° una soluzione acquosa di giallo di naftalina, vi si aggiunge poco a poco il 2 p. % di fucsina e si tinge in questo bagno la lana e la seta.

Moniteur de la Teinture, 20 gennaro 1873.

M. Fileti.

Berichte der deutschen chemishen Gesellschaft

Anno 6°, 1873 t. VI, dal fasc. 9° al fasc. 12°.

---

165. **P. Griess** — *Sugli amido acidi aromatici con radicali alcoolici*, p. 585.

Aggiungendo dell'alcool metilico all'acido amidobenzoico, dipoi il triplo di una soluzione concentrata di potassa di quel che sarebbe necessario per neutralizzare l'acido, e quindi del joduro di metile nel sapporto di 3 mol. per 1 di acido; abbandonando a se stesso questo miscuglio per alcuni giorni, distillando l'alcool e aggiungendo acido jodidrico si separa subito un jodidrato cristallino, il quale scomposto con l'ossido di piombo fornisce una sostanza della composizione $C_7H_4(CH_3)_3NO_2$ che l'autore chiama *trimetilbenzobetaina*; questo composto cristallizza in piccoli aghi bianchi, contenenti una molecola d'acqua che perdono a 105°; è insolubile nell'etere, molto solubile nell'alcool e deliquescente. Il suo *jodidrato* $C_{10}H_{13}NO_2.HI+H_2O$ cristallizza in piccoli prismi solubili nell'acqua bollente; il *cloroplatinato* cristallizza in prismi gialli poco solubili anche nell'acqua calda.

Scaldando la trimetilbenzobetaina anidra sino a fusione, si trasfosma per una trasposizione atomica nel suo isomero il *dimetilamidobenzoatometilico* $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}CO_2.CH_3,\\N(CH_3)_2,\end{array}\right.$ il quale è un olio aromatico che bolle verso 270°, e si combina cogli acidi; scaldato cogli acidi minerali o colla potassa alcoolica quest'etere viene decomposto formandosi l'acido *dimetilamidobenzoico* che cristallizza in aghi bianchi fusibili a 151°.

Sottoponendo allo stesso trattamento sopracennato l'acido amidoanisico, si forma

Digitized by Google

la *trimetilanisbetaina* $C_8H_8N(CH_3)_3O_3$, la quale cristallizza in grossi prismi splendenti contenenti $5H_2O$; il suo *jodidrato* contiene H_2O e si presenta in aghi bianchi; il *cloroplatinato* si presenta in fogliuzze gialle pochissimo solubili nell'acqua fredda.

La trimetilanisbetaina sottoposta dalla distillazione secca si trasforma completamente nel *dimetilamidoanisatometilico* $C_6H_3 \begin{cases} CO_2CH_3 \\ OCH_3 \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$, liquido giallastro bollente a 288°.

166. **R. Wagner e B. Tollens** — *Sul diallile* p. 588.

Fittig e Bigot aveano fatto reagire il sodio sopra un miscuglio di joduro d'allile e di bromobenzina allo scopo di ottenere l'allibenzina; però il risultato fu negativo. Gli autori hanno tentato di giungere al medesimo scopo adoperando, invece del joduro, il bromuro d'allile: però anche in questo caso non si forma dell'allilbenzina. Dai prodotti della reazione per distillazioni frazionate gli autori hanno però ottenuto in quantità considerevole del diallile.

Si può anche preparare il diallile dal bromuro d'allile, facendovi reagire dell'argento in polvere a 100° in tubi chiusi.

Se si scalda del bromuro d'allile con cianuro potassico, mercurio ed acqua, si ottiene del cianuro d'allile.

167. **B. Tollens** — *Notizia sul rinvenimento dei composti di solfo per mezzo del cannello,* p. 593.

Come è noto si può constatare facilmente la presenza delle sostanze solforate scaldandole sul carbone alla fiamma riducente del cannello; è però da osservarsi che in questa esperienza non bisogna adoperare delle fiamme a gas, che contengono sempre del solfo, ma fiamma di candele ad olio o di stearina.

168. **C. Hintze** — *Ricerche cristallografiche sopra i derivati della naftalina*, p. 593.

169. **Harry Grimshaw e C. Schorlemmer** — *Sull'acido enantilico e sull'alcool eptilico normale,* p. 596.

Comparando l'acido enantico dall'enantol con quello dell'eptane normale gli autori hanno ottenuto i seguenti risultati.

L'etere etilico dell'acido dall'enantol è un olio bollente a 186-188°. I sali baritici dei due acidi non solo hanno la stessa forma cristallina, ma sono egualmente solubili nell'acqua, i sali calcici, come quelli degli altri acidi normali, contengono una mol. d'acqua e sono egualmente solubili; solo qualche differenza si osserva nei sali ramici.

Gli autori non essendo riusciti a preparare l'alcool dall'enantol col processo di Buis e Carlet, ne hanno invece operato la riduzione col metodo di Lieben e Rossi; l'alcool così ottenuto bolle a 175-177° e non v'ha dubbio che sia il normale.

170. **H. Baumhauer** — *Sull'affinità del bromo per l'ossigeno,* p. 598.

Le esperienze termochimiche di Thomsen hanno mostrato che il bromo ha minore affinità per l'ossigeno che il cloro (V. Gazz. chim. t. III,) mentre ordinariamente si ammette il contrario, e nel libro di Roscoe è detto che trattando col bromo una soluzione di clorato potassico, si forma bromato svolgendosi il cloro. L'autore ripetendo questa esperienza non ha potuto confermarla.

171. **M. Nencki** — *Studj sulla solfourea,* p. 598.

Aggiungendo ad una soluzione acquosa satura di solfurea un'altra di cianuro mercurico, si forma un precipitato cristallino della composizione $CSN_2H_4C_2N_2Hg$: il quale si scompone per l'ebollizione con acqua in solfuro mercurico, e manifestando odore cianidrico; se allora si filtra la soluzione si depone un corpo in cristalli prismatici splendenti, identico alla *dicianimide* scoperta da J. Haag ed esaminata da Hofmann. La scomposizione ha luogo secondo la seguente equazione:

$$CSN_2H_4C_2N_2Hg = CH_2N_2 + 2(CNH) + HgS$$

Digitized by Google

Scaldando la solfurea con anidride acetica si forma della *solfurea monoacetilica* $CS(C_2H_3O)H_3N_2$, la quale si fonde a 11°,5; la sua soluzione acquosa dà col cloruro platinico un precipitato $CS(C_2H_3O)H_3N_2 2HCl.PtCl_4$.

172. **V. Meyer e H. Hoffter** — *Sulla determinazione del cloral*, p. 600.

Le soluzioni alcaline scompongono nettamente l'idrato di clorale in cloroformio e formiato, ed è necessario perciò per una molecola d'idrato di cloral esattamente una molecola di soda, ossia per gr. 165,5 del primo 1000 c.c. della soluzione normale della seconda. Se quindi si aggiunge ad una quantità pesata del cloral un volume in eccesso di soluzione di soda, e si titola quindi l'eccesso della soda, può dedursi dalla quantità di soda consumata, la quantità d'idrato di clorale, per mezzo della seguente equazione:

$$x = \frac{(a-b)\ 165,5}{1000}$$

dove *a* rappresenta il numero di c. c. di soda impiegata, e *b* quella che non prese parte alla reazione.

Per ottenere con questo processo dei risultati esatti ad 1/2 p. 0/0 bisogna impiegare gr.4 d'idrato di clorale.

Se l'idrato di clorale conteneva come impurezza dell'acido cloridrico, bisogna allora agitare prima la sua soluzione con carbonato calcico, sino a che diventi neutra.

173. **A. Michaelis** — *Sopra composti di fosforo aromatici*, p. 601.

Fra i composti aromatici del fosforo corrispondenti a quelli dell'azoto non si è riuscito ad ottenere la *fosfoanilina* $PH_2.C_6H_5$ ed il composto $PO_2.C_6H_5$. Partendo dall'idea che questi due composti avrebbero potuto derivarsi dagli altri $PCl_2.C_6H_5$ e $OPCl_2.C_6H_5$, l'autore ha cercato di preparare prima questi ultimi. Il primo di questi due corpi si ottiene per la seguente equazione:

$$PCl_3 + C_6H_6 = PCl_2.\ C_6H_5 + HCl$$

facendo passare un miscuglio dei vapori di tricloruro di fosforo e di benzina per un tubo di vetro pieno di pietra pomice e scaldato in un fornello di Gloser; è un liquido che bolle costantemente a 222°, di odore penetrante, fuma all'aria, si scompone con l'acqna formando il composto idrossilico corrispondente; col cloro e col bromo si combina direttamente.

174. **C. Rammelsberg** — *Sul comportamento dell'ozono con l'acqua*, p. 603.

Come è noto Schönbein, come Marignac, Andreus ed altri ammettono che l'ozono sia insolubile nell'acqua, mentre Soret, Meissner, Hourzeau ammettono il contrario, e recentemente Carius ha dimostrato che l'ozono si scioglie realmente nell'acqua. L'autore ha voluto ora provare se l'ossigeno o l'aria ozonizzati passando per l'acqua alla temperatura ordinaria, potessero fornire un liquido colle reazioni dell'ozono e che può chiamarsi l'acqua ozonata: egli ha fatto le seguenti esperienze:

1) Dell'ossigeno puro o dell'aria furono ozonizzati per mezzo di un tubo di Siemens e di un apparecchio di Ruhmkorff e fatti passare attraverso dell'acqua; il gas all'uscita dell'apparecchio aveva l'odore ed i caratteri dell'ozono, ma l'acqua non ne mostrava alcuna reazione.

2) Dell'aria atmosferica fu spinta sopra il fosforo in parte immerso nell'acqua, e quindi attraverso dell' acqua. Sebbene anche in questo caso si sia formata aria fortemente ozonizzata, pure l'acqua dava reazione estremamente debole con il joduro potassico e la salda d'amido, e nulla con l' indaco e col sale di tallio.

3) Dell'ossigeno fu spinto in un apparecchio nel quale erano messi in contatto

Digitized by Google

perossido di bario ed acido solforico. L'odore e le reazioni del gas uscente indicavano l'ozono, nell'acqua però non potè constatarsene.

4) Del permanganato potassico cristallizzato fu aggiunto a dell'acido solforico; se il permanganato era puro ed esente di cloro l'acqua non conteneva dell'ozono.

Da altre esperienze risulta infine che l'acqua ozonizzata di Krebs, Kroll e Comp. non è altro che una soluzione diluita d'acido ipocloroso.

175. **A. Henninger** — *Sopra gl'idrati degli acidi monobasici,* p. 605.

È una risposta alla reclamazione di priorità di Geuther (Gazz. chim. t. III, p. 445) a proposito della memoria di Grimaux su questo argomento (Gazz. chim. t. III; p. 93).

176. **H. Hlasiwetz e J. Kachler** — *Aggiunta alle ricerche sopra alcuni nuovi derivati dell'acido solfocarbamico,* p. 607.

Gli autori hanno trovato che i composti da loro descritti nella memoria citata (V. Gazz. chim. t. III. p. 308) ad eccezione di quello anilico, erano stati scoperti da Zeise nel 1842.

177. **H. Salkowski** — *Osservazioni alla memoria di Petersen « Sulla costituzione dei corpi del gruppo della benzina »*, p. 608.

178. **Schleiber** — *Sul rinvenimento dell'acido arabico (gomma) nella barbabietola da zucchero e nel zucchero arabico (zucchero gummico)* p. 612.

179. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 12 maggio* 1873, p. 622.

180. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 27 maggio,* p. 626.

Siemens ha fatto alla Società chimica una esposizione del suo forno a regenerazione, nel quale può ricavarsi direttamente dal minerale l'acciajo e il ferro da fucina.

Gladstone e Tribe hanno descritto alla *Royal Society* una batterie ad aria.

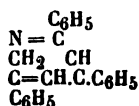
W. Skey ha isolato la sostanza grassa velenosa dei noccioli di caracca.

181. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda;* p. 628.

182. *Titoli dei lavori pubblicati nei recenti giornali di chimica* (4-18 maggio), p. 630.

183. **C. Engler e H. Heine** — *Sull'azione dell'ammoniaca e dei suoi derivati sopra gli acetoni, in presenza di sostanze disididratanti,* p. 638.

1. *Azione dell'ammoniaca sull'acetofenone in presenza dell'anidride fosforica.* Dell'acetofenone fu prima saturato con ammoniaca gassosa, quindi vi si aggiunse Ph_2O_5 e si scaldò facendovi passare nna corrente di NH_3, e si ripetè questa operazione fino a quando per 1 mol. dell'acetofenone se ne ebbe adoperata una di anidride fosforica. Il prodotto della reazione si sottomette quindi alla distillazione; passa prima un liquido e poscia una sostanza cristallina. Il tutto si tratta a caldo con HCl, che lo scioglie parzialmente; la soluzione cloridrica trattata con AzH_3 precipita una base cristallizzata che gli autori chiamano *acetofenonina*: essa si presenta in piccoli aghi fusibili a 130° e si sublima a più alla temperatura; la sua composizione corrisponde in certo modo alla formola $NC_{24}H_{19}$, e la sua costituzione potrebbe anche esprimersi nel modo seguente:

$$\begin{array}{l} \quad C_6H_5 \\ N = C \\ CH_2 \quad CH \\ C{=}CH.C.C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}$$

ammettendo che per l'azione dell'anidride fosforica sull'acetofenone si formi prima per eliminazione di 2 mol. d'acqua da 3 mol. dell'acetofenone, un composto $C_{24}H_{20}O$, il quale si combini poi con NH_3 perdendo H_2O.

L'acido nitrico fumante e freddo trasforma l'acetofenina in un nitroprodotto $NC_{24}H_{16}(NO_2)_3$; che si presenta in piccoli aghi debolmente colorati in giallo.

La parte della sostanza primitiva rimasta insolubile nell'acido cloridrico, lavata con acqua, asciugata e cristallizzata dall'etere, corrisponde alla composizione $C_6H_5.C.CH$;

Digitized by Google

però gli autori triplicano quesla formola, considerandola come della trifenilbenzina ed ammettendo che si formi in modo analogo al mesitilene.

La trifenilbenzina cristallizza dall'etere in cristalli corti prismatici; si fonde a 167-168°.

Gli autori si sono assicurati, per una esperienza diretta, che l'ammoniaca non coopera nella formazione di questo idrocarburo.

2. *Azione dell'anilina sull'acetone in presenza dell'anidride fosforica.* Si forma una sostanza basica probabilmente della formola $\begin{matrix} CH_3 \\ CNC_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$, ed in determinate condizioni una bella sostanza colorante bleu.

184. **Fr. Ruedorff** — *Sulla solubilità dei miscugli dei sali,* p. 643.

185. **F. Beilstein e A. Kuhlberg** — *Sulle trinitronaftaline,* p. 647.

All'occasione di ricerche sulla parziale riduzione della dinitronaftalina, gli autori osservarono che la dinitronaftalina grezza è mischiata ad una sostanza estranea, la quale si fonde costantemente a 96°,5 ed ha una composizione intermedia fra quella della di e della trinitronaftalina. Lo stesso composto, che è probabilmente un miscuglio difficile a separarsi, fu ottenuto da Laurent e chiamato nitronaftalese' $C_{20}H_{11}(NO_2)_5$, e forse corrisponde alla terza dinitronaftalina di d'Aguiar. Gli autor per stabilirne la natura hanno preparato la trinitronaftalina.

A questo scopo si prende 1 p. di binitronaftalina, 5 p. d'acido nitrico fumante, 5 p. d'acido solforico concentrato e si scalda il miscuglio per alcuui minuti all'ebollizione.

In questo modo la βdinitronaftalina (fusibile a 170°) passa in βtrinitronaftalina, la quale si distingue per la sua poca solubilità nell'alcool, si fonde a 213° (Laurent 215°, d'Aguiar 218°).

La αdinitronaflalina trattata come la precedente fornisce una nuova modificazione della trinitronaftalina, che gli autori distinguone con γ; essa si fonde a 147°; d'Aguiar adoperando invece del miscuglio nitrosolforico, direttamente l'acido nitrico fumante aveva ottenuto dall'αdinitronaftalina, l'αtrinitro fusibile a 122°. Anche d'Aguiar ha confermato le esperienze qui cennate dagli autori solo ha trovato per la γtrinitronaftalina il punto di fusione 154° invece di 147°, a causa di differenze di termometri.

186. **H. E. Armstrong** — *Ricerche sulle relazioni d'isomeria nella serie del fenol,* p. 649.

Derivati del β dinitrofenol. L'autore ha ottenuto il cloro, bromo e jodio derivato del βdinitrofenol per l'azione dei corpi alogeni su di esso, adoperando nel primo caso il pentacloruro d'antimonio.

Il *cloro-βdinitrofenol* è identico a quello di Dubois e si fonde a 88° (81° Dubois); il suo etere etilico si fonde a 56°.

Il *bromo-βdinitrofenol* csistallizza dall'acqua in sottili aghi giallastri fusibili a 106°; esso è quindi isomero a quello ottenuto da Kœrner nitrando il bromofenol.

Il *jodio βdinitrofenol* si fonde a 113°.

Bromodinitrofenol dal trinitrofenol. Fu ottenuto scaldando leggermente un miscuglio di acqua, ed acido picrico; esso è identico al derivato bromurato del αdinitrofenol, ottenuto da Laurent.

Nitrofenoli jodurati. Il *jodo αdinitrofenol* fu ottenuto dal dinitrofenol, jodio ed ossido mercurico secondo il metodo di Hlasiwetz e Wesellsky e si presenta in aghi fusibili a 106°; quello ottenuto da Koerner per l'azione del jodio e l'acido jodico sull'αdinitrofenol si fondeva a 114°.

Per l'azione di HJ sul diazodinitrofenol, si ottiene lo stesso jododinitrofenol fusibile a 106°.

Dai due isomeri mononitrofenoli l'autore non è riuscito ad ottenere composti mono jodurati; si formano sempre derivati bijodurati; quello derivato dal nitrofenol volatile si fonde a 97-98°.

187. **H. Baumhauer** — *Sul sistema naturale degli elementi chimici,* p. 652.

Digitized by Google

188. **E. Mulder** — *Derivati metallici e formola di struttura della cianamide*, p. 655.

L'autore aveva precedentemente mostrato (Gazz. chim. t. III, p. 60) che per l'azione dell'ammoniaca alcoolica sulla bromoacetilurea non si formava idantoina. Come è noto il glicolurile si scompone con HCl in idantoina ed urea, e però facendo la sintesi del primo se ne deriverebbe quella dell'idantoina. Il glicolurile ha probabilmente la seguente struttura:

$$NH_2.CO.NH.CO.CH_2.NH.CN.$$

e quindi poteva sperarsi d'ottenerlo per l'azione della cianamide sulla bromoacetilurea:

$$NH_2.CO.NH.CO.CH_2Br + CN.NH_2 = HBr + NH_2.CO.NH.CO.CH_2.NH.CN$$

Però questa reazione non ha luogo e si forma una soluzione gelatinosa poco solubile.

L'autore ha cercato di preparare, nella speranza di riuscire meglio nella reazione di sopra, un derivato argentico della cianamide CN.NHAg; però per l'azione del nitrato d'argento sulla cianamide si forma un precipitato giallo che ha la composizione CN_2Ag_2; questo fatto che nella cianamide possono sostituirsi per l'argento tutte e due gli atomi dell'idrogeno conduce l'autore a mutare la formola $CN.NH_2$ nell'altra $C\begin{cases}NH\\NH\end{cases}$, chiamandola quindi *carbodiimide*. Con questa formola inoltre possono meglio interpretarsi le trasformazioni della cianamide.

189. **R. Siemens** — *Azione del percloruro di fosforo sull'acido acetosolforico*, p. 659.

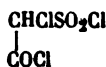
Scaldando leggermente un miscuglio di acetosolfato sodico e di PCl_5 ha luogo reazione energica con svolgimento di HCl; il prodotto sottoposto alla distillazione fornisce del tricloruro e dell'ossicloruro di fosforo e quindi verso 130° comincia a scomporsi. Sottoponendolo allora alla riduzione con stagno e acido cloridrico, eliminando lo stagno con H_2S e svaporando la soluzione filtrata a b. m., rimane uno sciropppo denso che sciolto in acqua e neutralizzato con carbonato baritico per eliminare gli acidi del fosforo, dà una soluzione coi caratteri del tioglicolato baritico; la soluzione precipitata con l'acetato plombico neutro fornisce un sale della composizione:

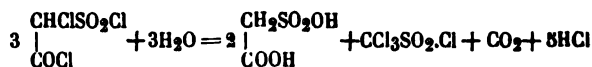
$$\left.\begin{matrix}CH_2S\\|\\CO.O\end{matrix}\right\}Pb$$

del tioglicolato, nel quale però sono sostituiti nel metallo tutti e due gli atomi dell'idrogeno.

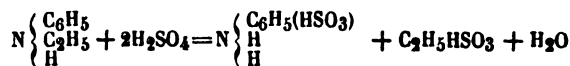
L'autore, allo scopo di stabilire meglio la natura del cloruro che si forma nella reazione sopra cennata, ha sottoposto a distillazioni frazionate nel vuoto il prodotto primitivo ed ha isolato un liquido bollente a 130-135° sotto la pressione di 645mm. della composizione:

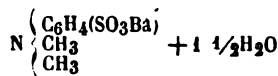
$$\begin{matrix}CHClSO_2Cl\\|\\COCl\end{matrix}$$

Digitized by Google

il quale trattato con l'idrogeno nascente fornisce come precedentemente l'acido tioglicolico: coll'acqua si scompone svolgendo CO_2, e fornendo una sostanza insolubile che ha la composizione e tutti i caratteri del cloruro triclorometilsolfonico $CCl_3.SO_2Cl$; si fonde a 137°: nell'acqua rimane disciolto dell'acido acetosolforico e la reazione può quindi rappresentarsi nel modo seguente:

$$3 \begin{matrix} CHClSO_2Cl \\ | \\ COCl \end{matrix} + 3H_2O = 2 \begin{matrix} CH_2SO_2OH \\ | \\ COOH \end{matrix} + CCl_3SO_2.Cl + CO_2 + 5HCl$$

190. **E. H. Armstrong** — *Azione dell'acido solforico sopra le aniline sostituite,* p. 663.

All'occasione delle ricerche di Smyth sopra i solfacidi delle metilaniline (V. Gazz. chim. t. III, p. 441) l'autore annunzia che già da due anni aveva studiato l'azione dell'acido solforico sull'etilanilina, ed aveva ottenuto dell'acido solfanilico per la reazione seguente:

$$N \begin{cases} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{cases} + 2H_2SO_4 = N \begin{cases} C_6H_5(HSO_3) \\ H \\ H \end{cases} + C_2H_5HSO_3 + H_2O$$

In seguito aveva fatto insieme a Prevost esperienze simili con la dimetilanilina ed aveva ottenuto un sale baritico della composizione:

$$N \begin{cases} C_6H_4(SO_3Ba) \\ CH_3 \\ CH_3 \end{cases} + 1\ ^1/_2H_2O$$

L'autore si trova attualmente occupato ad estendere queste esperienze alle bromo e nitroaniline, ed ha gia trovato inoltre che il fenoldisolfacido che si produce per l'azione dell'acido solforico sulla diazobenzina è identico a quello che si forma direttamente dal fenol.

191. **C. Bender** — *Le relazioni fra la velocità di propagazione del suono nei gas ed il loro peso molecolare,* p. 665.

192. **Fr. Roderburg** — *Sull'ossicimene ed il tiocimene,* p. 669.

Kekulé e Fleiscer hanno osservato che trattando la canfora con jodio si formava un ossicimene, che supposero identico a quello ottenuto da Pott, il quale per l'azione del P_2S_5 insieme a del cimene ordinario forniva un tiocimene che godeva di tutte le proprietà di quello ottenuto da Flesch direttamente dalla canfora.

L'autore continuando lo studio di questi composti ha trovato che essi sono identici.

193. **A. Hentz** — *Sulle barbabietole da zucchero,* p. 670.

194. **E. Ludwig** — *Corrispondenza di Vienna del 25 maggio 1873,* p. 674.

Il prof. T s c h e r m a k nella seduta della Società fisico-chimica del 21 febbraro si è occupato della *costituzione chimica delle meteoriti.*

Nella seduta del 21 marzo il prof. H l a s i w e t z ha esposto i risultati ottenuti dal

Digitized by Google

signor Max Preschen fondendo con la potassa la gomma lacca; insieme ad acidi grassi inferiori si forma l'*acido elazainico* $C_9H_{16}O_4$, omologo del sebacico.

195. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 27 maggio 1873*, p. 676.

196. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 13 maggio*, p. 681.

Armstrong ha fatto alla Società chimica di Londra una lettura sulla *isomeria*.

197. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 684.

198. *Titoli delle memorie pubblicate nei recenti giornali di chimica (19 maggio-2 giugno)*, p. 686.

199. **J. Thomsen** — *Lo svolgimento di calore nel mischiare l'acido nitrico con l'acqua*, p. 697.

L'autore aveva pubblicato delle ricerche su questo argomento già da 20 anni addietro; ora ha ripreso questo studio facendo due serie di esperienze: nella prima furono mischiati i diversi idrati dell'acido nitrico con la quantità d'acqua che mancava a 100 molecole; nella seconda le diverse soluzioni d'acido nitrico vennero diluite con una quantità d'acqua eguale a quella che contenevano in soluzione.

I risultati della prima serie di esperienze corrispondono quindi alla formola generale $(NO_3H.\dot{H}_2^{a}.\dot{H}_2^{100-a})$, donde *a* rappresenta il numero di molecole d'accqua che conteneva l'acido adoperato più del monoidrato. Questi risultati sono i seguenti:

a	$(NO_3H.\dot{H}_2^{a}.\dot{H}_2^{100-a}$
0,175	6650 calorie
0,5	5458
1,0	4174
1,5	3292
2,5	2146
3,0	1720
5,0	758

La seconda serie di esperienze contiene le determinazioni calorimetriche, che risultano mischiando un acido acquoso con una quantità d'acqua eguale a quello di esso contiene, e corrispondono quindi alla formola generale $(NO_3H.\dot{H}_2^{a}.a\dot{H}_2)$. Essi sono i seguenti:

a	$(NO_3H.\dot{H}_2^{a}.a\dot{H}_2)$
0,3125	1014 calorie
0,625	1393
1,25	1556
2,5	1378
5,0	653
10	139
20	— 14
40	— 15
80	+ 29
160	+ 74

Se l'acido è però più diluito, cioè a dire è a > 71234.

200. **J. A. Groshans** — *Sulla natura degli elementi (corpi chimici indecomponibili)*; p. 704.

Digitized by Google

201. W. Mueller — *Il fiato della rana*, p. 709.

202. J. Thomsen — *Ricerche sui fenomeni colorifici che accompagnano la soluzione nell'acqua di diversi corpi solidi, liquidi e gassosi*, p. 710.

Ecco i risultati ottenuti dall'autore

SOSTANZA	FORMOLA	ACQUA NELLA MOLECOLA	FENOMENO CALORIFICO PER MOLECOLA
	1. Composti cristallizzati del cloro, bromo e jodio.		
Cloruro sodico	NaCl	200	— 1180
Cloruro potassico	KCl	200 100	— 4440 — 4410
Cloruro ammonico	AmCl	200	— 3880
Cloruro baritico	$BaCl_2+2H_2O$	400	— 4930
Bromuro sodico	NaBr	200	— 150
Bromuro potassico	KBr	200	— 5080
Bromuro ammonico	AmBr	200	— 4380
Joduro sodico	NaI	200	+ 1220
Joduro potassico	KI	200	— 5110
Joduro ammonico	AmI	200	— 3550
Cloruro aurico cristallizzato	$Au_2Cl_6H_2Cl_2+7,3H_2O$	900	— 11700
Cloruro stannico-potassico	$K_2Cl_2.SnCl_4$	800	— 3380
	2. Composti clorurati liquidi e bromo		
Cloruro stannico	$SnCl_4$	300	+ 29920
Cloruro titanico	$TiCl_4$	1600	+ 57870
Cloruro silicico	$SiCl_4$	3000	+ 69260
Cloruro fosforoso	PCl_3	1000	+ 65140
Bromo	Br_2	600	+ 1080
	3. Nitrati		
Nitrato sodico	$NaNO_3$	200	— 5060
» potassico	KNO_3	200	— 8520
» ammonico	$AmNO_3$	200 100	— 6320 — 6160
» argentico	$AgNO_3$	200	— 5440
» baritico	BaN_2O_6	400	— 9400
» stronzico	SrN_2O_6	400	— 4620
» piombico	PbN_2O_6	400	— 7600

Digitized by Google

SOSTANZA	FORMOLA	ACQUA DELLA MOLECOLA	FENOMENO CALORIFICO PER MOLECOLA
	4. Solfati		
Solfato sodico	$Na_2SO_4 + 10H_2O$	600 400 200 100 50	— 18810 — 18760 — 18550 — 18130 — 17460
» sodico	Na_2SO_4	400	— 60
» potassico	K_2SO_4	400	— 6380
» ammonico	Am_2SO_4	400 200	— 2370 — 2330
» tallico	Tl_2SO_4	900	— 8600
» baritico	$BaSO_4$	—	— 5580
» stronzico	$SrSO_4$	—	0
» magnesico	$MgSO_4+7H_2O$	400	— 3910
» zincico	$ZnSO_4+7H_2O$	400	— 4240
» ferroso	$FeSO_4+7H_2O$	400	— 4510
» manganoso	$MnSO_4+5H_2O$ $MnSO_4+4H_2O$	400 400	+ 40 + 1770
» ramico	$CuSO_4+5H_2O$ $CuSO_4+H_2O$	400 400	— 2750 + 8720
» nichelico	$NiSO_4+7H_2O$	800	— 4250
» cobaltico	$CoSO_4+7H_2O$	800	— 3570
» cadmico	$CdSO_4+{}^8/_3H_2O$	400	+ 2540
» d'ittrio	$YSO_4+{}^8/_3H_2O$	400	+ 3560
» di lantalio	$LaSO_4+3H_2O$	400	+ 1500
» di berillio	$BeSO_4+4H_2O$	400	+ 1100
» alluminico-potassico	$K_2SO_4+Al_2S_3O_{12}+24H_2O$	2400	— 20240
» cromico-potassico	$K_2SO_4+Cr_2S_3O_{12}+24H_2O$	1600	— 22300
	5. Acetati		
Acetato sodico	$NaC_2H_3O_2+3H_2O$	400	— 4810
» baritico	$Ba(C_2H_3O_2)_2+3H_2O$	800	— 1070
» piombico	$Pb(C_2H_3O_2)_2+3H_2O$	800	— 6140
» ramico	$Cu(C_2H_3O_2)_2+H_2O$	400	+ 160
» erbico	$Er(C_2H_3O_2)_2+{}^8/_3H_2O$	1000	+ 450
	6. Sali potassici		
Cloruro potassico	KCl	200	— 4440

Digitized by Google

SOSTANZA	FORMOLA	ACQUA DELLA MOLECOLA	FENOMENO CALORIFICO PER MOLECOLA
Bromuro potassico	KBr	200	— 5080
Ioduro potassico	KI	200	— 5110
Clorato potassico	$KClO_3$	400	— 10040
Nitrato potassico	KNO_3	200	— 8520
Iposolfato potassico	$K_2S_2O_6$	500	— 12990
Solfato potassico	K_2SO_4	400	— 6380
Cromato potassico	$K_2Cr_2O_7$	800	— 17030
Permanganato potassico	$K_2Mn_2O_8$	1200	— 19180
Ossalato potassico	$K_2C_2O_4+H_2O$	800	— 7410
	7. Sali sodici		
Cloruro sodico	$NaCl$	200	— 1180
Bromuro sodico	$NaBr$	200	— 150
Ioduro sodico	NaI	200	+ 1220
Nitrato sodico	$NaNO_3$	200	— 5060
Solfato	$Na_2SO_4+10H_2O$ Na_2SO_4	400	— 18760 — 60
Iposolfito	$Na_2S_2O_3+5H_2O$	400	— 11370
Carbonato	$Na_2CO_3+10H_2O$	800	— 16490
Fosfato	$Na_2HPO_4+12H_2O$	800	— 22920
Fosfato ammonico-sodico	$NaAmHPO_4+4H_2O$	800	— 10750
Pirofosfato	$Na_4P_2O_7+10H_2O$	1000	— 12060
Borato	$Na_2Bo_4O_7+10H_2O$	2500	— 25860
Acetato	$NaC_2H_3O_2+3H_2O$	400	— 4810
	8. Sali baritici		
Cloruro	$BaCl_2+2H_2O$	400	— 4930
Nitrato	BaN_2O_6	400	— 9400
Clorato	$BaCl_2O_6+H_2O$	600	— 11240
Iposolfato	$BaS_2O_6+2H_2O$	400	— 6930
Etilsolfato	$Ba(C_2H_5SO_4)_2+2H_2O$	800	— 4870
Acetato	$Ba(C_2H_3O_2)_2+3H_2O$	800	— 1070
Ipofosfito	$Ba(PH_2O_2)+H_2O$	800	+ 290
	9. Acidi cristallizzati		
Acido selenioso	SeO_2	400	— 920

Digitized by Google

SOSTANZA	FORMOLA	ACQUA DELLA MOLECOLA	FENOMENO CALORIFICO PEL MOLECOLA
acido jodico	IO_3H	200	— 2170
» iperjodico	IO_6H_5	240	— 1380
» fosforoso	PO_3H_2	400	0
» borico	$B_2O_3+3H_2O$	800	— 10780
» ossalico	$C_2H_2O_4+2H_2O$	500	— 8560
» succinico	$C_4H_6O_4$	400	— 6680
» tartrico	$C_4H_6O_6$	400	— 3600
» citrico	$C_6H_8O_7+H_2O$	400	— 6430
	10. Acidi liquidi		
Acido solforoso (liquefatto)	SO_2	300	+ 1500
» solforico, anidro	SO_3	1600	+ 39170
» » idrato	$\frac{1}{2}(S_2O_7H_2)$	1600	+ 26900
» » »	SO_4H_2	1600	+ 17850
» » »	$SO_4H_2+H_2O$	1600	+ 11580
» » »	$SO_4H_2+99H_2O$	1600	+ 1000
Acido nitrico	NO_3H	20 320	+ 7510 + 7580
Acido nitrico acquoso	NO_3H+H_2O NO_3H+2H_2O NO_3H+3H_2O	320 320 320	+ 4280 + 2740 + 1830
Acido cloridrico	$ClH+H_2O$ $ClH+3H_2O$ $ClH+50H_2O$	100 100 100	+ 11680 + 3820 + 115
Acido acetico	$C_2H_4O_2$	100	+ 150
	11. Corpi gassosi		
Cloro	Cl_2	1000	+ 4870
Idrogeno solforato	H_2S	900	+ 4750
Anidride carbonica	CO_2	1500	+ 5880
Acido solforoso	SO_2	250	+ 7690
Acido iponitroso	NO_2	300	+ 7750
Ammoniaca	H_3N	200	+ 8435
Acido cloridrico	HCl	300	+ 17310
» bromidrico	HBr	400	+ 19940
» jodidrico	HI	500	+ 19210

Digitized by Google

203 **J. Thomsen** — *Le esperienze di Berthelot sull'acido cloridrico*, p. 717.

L'autore dopo aver mostrato le inesattezze delle esperienze di Berthelot sull'argomento indicato ne deduce che non può da esse dedursi, come ha fatto il Berthelot, ad ammetter l'esistenza di un idrato $ClH+8H_2O$.

204. **H. von Gegerfelt** — *Sull'azione dell'acido ipocloroso sul cloruro d'allile*, p. 720.

L'autore aveva indicato che per la combinazione dell'acido ipocloroso con il cloruro d'allile si formava una dicloridrina identica al cloruro dell'alcool allilico, mentre quasi contemporaneamente L. Henry trovava che si produceva la dicloridrina ordinaria.

L'autore avendo ripetuto queste esperienze in più larga scala conferma i suoi precedenti risultati, e conchiude che se si forma della dicloridrina ordinaria si è in quantità piccolissima.

205. **Ad. Claus** — *Comunicazione del Laboratorio dell'Università di Freiburg i. B.* p. 721.

X. *Sull'acido diclorobenzoico.* L'autore aveva mostrato che nell'azione del clorato potassico e dell'HCl sull'acido benzoico, contrariamente alle esperienze di Otto, si formavano prodotti di clorurazione diversi dell'acido benzoico.

Ha ora esaminato insieme al Dr. Pfeifer l'acido diclorobenzoico che si forma in questa reazione.

Le esperienze furono fatte portando all'ebollizione, fuori il contatto della luce diretta, 1 p. di acido benzoico, 10 p. di HCl concentrato, e 50 p. di acqua ed aggiungiungendovi una soluzione acquosa di 3 p. di clorato potassico. L'acido diclorobenzoico fu separato dal monocloro per mezzo dei sali baritici, dei quali quello del primo e più solubile e corrisponde alla composizione $(C_7H_3Cl_2O_2)_2Ba+3H_2O$. L'acido separato da questo sale cristallizza dall'acqua bollente in sottili aghi splendenti fusibili a 156°. Quest'acido sembra quindi diverso da quello ottenuto da Beilsteim, e da quello ottenuto da Otto.

XI. *Azofenilene ed acido azobenzoico.* L'autore completa le sue esperienze sull'azofenilene comunicando che anche dall'acido metaazobenzoico, si produce azofenilene identico a quello derivato dagli acidi orto e paraazobenzoico. Per quanto riguarda l'acido metaazobenzoico, esso è molto simile ai suoi isomeri; caratteristico è però il sale calcico, il quale è solubile nel cloruro ammonico, diguisacchè una soluzione di metaazobenzoato ammonico non precipita col cloruro calcico.

Ruckert ha cercato di preparare un'amide per l'azione dell'ammoniaca sopra il bromoazofenilene; però si forma in aghi caso del cloruro ammonico e si ripristina l'azofenilene.

Infine l'autore ha pure intrapreso lo studio dell'acido azocinnamico.

XII. *Studj sulle solfouree.* L'autore ha fatto esaminare dal Dr. König l'azione dell'etere nitrico sopra la solfurea ed il solfocianato ammonico.

206. **L. Henry** — *Sopra i composti propargilici*, p. 728.

Oltre ai composti propargilici già cennati nelle precedenti memorie, l'autore ha ora preparato il bromuro e l'acetato.

Il primo C_3H_3Br, è un liquido simile al bromuro d'allile, della densità a 20° di 1,52; bolle a 88-90°; e si forma per l'azione del $PhBr_3$ sull'alcool propargilico.

L'*acetato* si forma per l'azione del cloruro d'acetile sull'alcool propargilico; ha la densità di 1,0031 e bolle a 124-125°.

Per l'azione del bromuro di propargile sul solfocianato potassico si forma facilmente il *solfocianato di propargile* C_3H_3CNS liquido oleoso, che si scompone per la distillazione.

L'*alcool propargilico* puro bolle a 114-115°; non si può disidratare con la barite

Digitized by Google

perchè vi si combina. Nella formazione di questo composto per l' azione della potassa sull'alcool allilico bromurato si forma inoltre l'*ossido di bromoallile*:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_4Br \\ C_3H_4Br \end{matrix}\right\} O,$$

il quale è un liquido della densità di 1.7 a 17°, e bolle a 212-215° (1).

207. **L. Bisschopinck** — *Sopra gli acetonitrili clorurati,* p. 731.

L' autore ha preparato questi composti col metodo ordinario cioè trattando le amidi con l'anidride fosforica.

Il *monocloroacetonitrile* bolle a 123-124° ed ha la densità di 1,204 a 11°,2.

Il *bicloroacetonitrile* bolle a 112-113° ed ha la densità di 1,374 a 11°.4.

Il *tricloroacetonitrile*. già ottenuto da Dumas e Leblanc, bolle a 83-84° ed ha la densità di 1,439 a 12°,2.

Come si vede per questi tre composti si presenta una anomalia nei punti di ebollizione.

Le amidi che servirono a preparare i composti cennati furono ottenute per l'azione dell'ammoniaca alla temperatura ordinaria, sopra gli eteri degli acidi cloracetici.

La *monocloroacetoamide* si fondeva a 116°, e bolliva scomponendosi parzialmente a 224-225°; la *dicloroacetoamide* si fondeva a 96° e bolliva a 234°; la *tricloroacetoamide* si fondeva a 136° e bolliva a 238-239°.

208. **L. Henry** — *Osservazioni sopra il punto di ebollizione dei cianuri dei radicali negativi*, p. 734.

209. **L. Henry** — *Ricerche sopra i derivati eterei degli alcooli e degli acidi poliatomici*, p. 739.

L'azione del cloro sull'acetato di metile è stato esaminato da Laurent, da Malaguti e da Cloez, i quali hanno ottenuti i derivati, bi, tri e perclorurato. L'autore facendo agire del cloro secco per alcune ore sull'acetato metilico raffreddato con acqua fredda, ha ora ottenuto il derivato monoclorurato $CH_2{}^{Cl}_{C_2H_3O_2}$ Esso è un liquido scolorito; a 14°,2 ha la densità di 1,1933; bolle a 115-116°.

Scaldato con l'acetato potassico in soluzione alcoolica dà del diacetato di metilene:

$$CH_2(C_2H_3O_2)_2.$$

210. **E. Salkowski** — *Sull'acido taurocarbamico*, p. 744.

L'autore in una comunicazione precedente aveva detto che la taurina negli uomini, introdotta nei cibi passa inalterata nell'urina; ora si è accorto che ciò è vero in parte, giacchè la maggior parte passa nell'urina allo stato di sale di un acido contenente solfo e azoto. Per separare quest'acido si precipita esattamente l'urina con acetato piombico, si filtra dopo 24 ore, si tratta con H_2S, si svapora, e si precipita il liquido concentrato con alcool; il precipitato sciolto in acqua è scolorato con carbone animale e si ripete la precipitazione con alcool per diverse volte. Il sale sodico o potassico del nuovo acido, così ottenuto, si scioglie in acqua e si tratta con SO_4H_2 ed alcool; svaporando l'alcool a bassa temperatura si ottiene uno sciroppo acido, del quale si to-

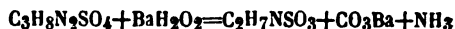
(1) *Prendo questa occasione per rendere noto che avendo tentato nel principio di quest'anno di preparare il propargile libero colle indicazioni di L. Henry ho ottenuto delle sostanze bollenti a temperatura più alta di quella indicata dall' autore per questo composto, e che ho ragione di supporre che siano un miscuglio di almeno due polimeri del propargile libero dei quali uno si combina ancora col cloruro ramico. La mancanza di materie prime mi ha impedito di continuare questo studio.* E. Paternò.

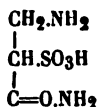
Digitized by Google

glie con BaH_2O_2 e Ag_2CO_3 l'acido solforico e il cloridrico e con H_2S l'eccesso d'argento; dal filtrato si ottiene per lo svaporamento una massa granulosa che si purifica per cristallizzazione.

L'acido puro così ottenuto forma fogliuzze quadrate splendenti; è igroscopico un poco; poco solubile nell'alcool ed insolubile nell'etere. L'analisi conduce alla formola $C_3H_8N_2SO_4$.

Scaldando quest'acido a 130-140° con acqua di barite si scompone in ammoniaca, carbonato e taurina.

$$C_3H_8N_2SO_4+BaH_2O_2=C_2H_7NSO_3+CO_3Ba+NH_3$$

La costituzione dell'acido è quindi senza dubbio la seguente:

$$\begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CH.SO_3H \\ | \\ C{=}O.NH_2 \end{array}$$

211. V. Meyer e W. Michler — *Comunicazione preliminare*, p. 746.

Per l'azione dell'amalgama di sodio sull'acido binitrobenzoico si forma una sostanza bruna amorfa insolubile nell'acqua l'alcool, l'etere, la benzina, la quale è un acido della composizione $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}COOH\\ N_{O}\\ N^{O,}\end{array}\right.$ ossia acido *biazoossibenzoico.*

212. K. Heumann — *Comportamento del rame coi solfuri di ammonio*, 748.

Le relazioni della seduta dell'accademia delle scienze di Vienna del 1872 (V. Gazz. chim. t. III, p. 84) contengono una nota di Priwoznik sopra la formazione dei solfuri metallici, nella quale il medesimo raccomanda l'impiego del rame, per trasformare il solfuro ammonico giallo in incoloro. Heumann continuando queste ricerche ottenne un considerevole sviluppo d'idrogeno. Lasciando molto tempo il liquido scolorito sopra il rame annerito, ottenne una massa di color grigio e di splendore metallico. L'analisi mostrò che era formata di solfuro ramoso.

Nel 1869 Merz e Weith facendo agire i solfuri alcalini principalmente sul rame platinato ottennero sviluppo d'idrogeno e formazione del solfuro ramoso in cristalli rombici. Essi impiegarono idrosolfuro ammonico, ed era possibile d'attribuire lo sviluppo d'idrogeno alla presenza del H_2S, il quale in presenza del rame veniva scomposto, mentre il monosolfuro rimaneva inalterato.

A causa di ciò Heumann saturò dell'ammoniaca concentrata con H_2S, scompose l'idrosolfuro formatosi in modo d'avere un liquido esente di quest'ultimo. Facendolo agire sul rame ottenne un abbondante sviluppo d'idrogeno; dopo alcuni giorni il rame era coperto di cristalli di solfuro, e dopo alcuni mesi lo sviluppo dell' idrogeno era quasi così forte come da principio. Da ciò si deduce, che la formazione del solfuro ramoso è dovuta alla lenta scomposizione del solfuro ammonico col rame.

Il solfuro così ottenuto è formato di lunghi aghi nero-grigi e con forte splendore metallico. Essi hanno le reazioni del Kupferglauzes. Il solfuro ammonico li trasforma a poco a poco in CuS.

Trattando l'ossido di rame con monosolfuro ammonico avviene forte reazione e sviluppo di calore; il liquido che si trova sopra il precipitato è colorato in giallo e separa coll'aggiunta di acido cloridrico molto solfo. Se la scomposizione avvenisse secondo l'equazione $CuO+(NH_4)_2S=CuS+2NH_3+H_2O$, sarebbe impossibile la separazione del solfo, a meno che non si dovrebbe ammettere: $2CuO+2(NH_4)_2S=Cu_2S+4NH_3+2H_2O+S$.

Digitized by Google

Il prodotto dell'azione del monosolfuro sopra l' ossido di rame non è solo Cu_2S, ma si forma contemporaneamente molto CuS.

Facendo digerire dell'argento polveroso con solfuro d'ammonio Heumann dopo parecchie settimane osservò un annerimento con sviluppo di gas; e nel liquido non si potè osservare alcuna traccia d'argento sciolto.

213. **A. Behr e W. A. van. Dorp** — *Sull'azione dell'ossido di piombo riscaldato sopra i corpi organici*, p. 753.

L'autore ha fatto passare sopra l'ossido di piombo scaldato in un tubo di analisi elementare diversi idrocarburi aromatici in vapori.

Dall'*acenaftene* $C_{10}H_6\langle{CH_2 \atop CH_2}$ ottenne un idrocarburo, solubilissimo nell'alcool, fusibile a 92-93°, della composizione $C_{10}H_8$; l'autore lo considera come *acetilennaftalina* $C_{10}H_6\langle{CH \atop CH}$; osssidato dà acido naftalico, con l' acido picrico dà una combinazione che cristallizza in aghi gialli fusibili a 201-202°.

Il *dibenzile* nelle stesse condizione da *stilbene*.

Il *benziltoluene* fornisce molto *antracene*.

Delle due modificazioni del *tolilfenilacetone* quello liquido dà molto *antrachinone*, quello solido nemmeno una traccia.

Coll'*anilina* per lo scaldamento con ossido di piombo fu ottenuta una piccola quantità di una base cristallizzata in aghi e fusibile a 170°.

214; **W. H. Pike** — *Studj sulla solfurea*, p. 755.

L'autore ha ottenuto la *benzoilsolfurea* $C_6H_5.CO.NH.CS.NH_2$ facendo agire il cloruro di benzoile sulla solfurea; costituisce aghi splendenti, fusibili a 169-170°.

215. **H. Schiff** — *Corrispondenza di Firenze, del 1 giugno* 1873, p. 756.

Oltre alle cose pubblicate nella *Gazzetta chimica* il prof. Schiff comunica in questa corrispondenza alcune esperienze fatte nel suo laboratorio.

J. Guareschi si è ritornato ad occupare della trasformazione del cimene in essenza di terebentina. Il cimene adoperato non bolliva a temperatura costante, e non dava cristalli d'idrato con l'acido nitrico e l'alcool dopo 6 mesi; deviava a destra la luce polarizzata; trattato con l'idrogeno nascente non diede punto essenza di terebentina.

216. *Patenti per la Francia*, p. 759.

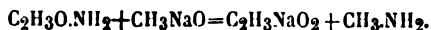
217. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi*, p. 766.

218. **R Gerstl** — *Corrispondenza di Londra*, p. 769.

L. Couroy: *Sopra i perossidi di calcio e stronzio.* Aggiungendo ad una soluzione di un sale di stronzio una soluzione acquosa di perossido di sodio si ottiene un precipitato cristallino di un perossido di stronzio idrato della composizione $SrO_2,8H_2O$; esso per lo scaldamento a 100° perde tutta l'acqua e lascia il perossido di stronzio in polvere bianca. L' idrato di perossido di calcio $CaO_2.8H_2O$ si forma aggiungendo ad una soluzione di perossido di sodio, contenente un poco d' acido nitrico, dell'idrato di calcio.

T. Wills: *Sopra un ozonizzatore migliorato.*

W. N. Hartley: *Azione dell'acetamide sull'alcoolato sodico.* L'autore sperava ottenere metilammina per la seguente equazione:

$$C_2H_3O.NH_2+CH_3NaO=C_2H_3NaO_2+CH_3.NH_2.$$

Però le esperienze non confermarono questa reazione; nemmeno cogli alcool etilico ed amilico ebbe migliori risultati.

J. B. Hannay: *Sul monocloruro di jodio.* Questo composto fu ottenuto facendo

Digitized by Google

passare il cloro sul jodio sino che diventi liquido, e rettificando: si fonde a 24°,7 e bolle a 100,5-101°,5; a 0° ha la densità di 3,263.

J. B. Hannay: *Sul solfuro di bromo.* Sciogliendo il solfo nel bromo nel rapporto di SBr, si ottiene ua liquido rosso bruno, della densità di 2,63,

R. Scheuk *Sopra un nuovo fosfuro di ferro.* Fu ottenuto trattando una soluzione mettallica alcalina o dell'ossido metallico precipitato con idrogeno fosforato.

219. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda,* p. 771.

220. *Titoli delle memorie pubblicate nei recenti Giornali di Chimica* (3-17 giugno), p. 774.

221. **R. Otto** — *Sopra un nuovo giacimento di Struvite,* p. 783.

222. **C. Rammelsberg** — *Sulla composizione chimica della vesuviana,* p. 783.

223. **H. Roemer** — *Sopra alcuni derivati dell'alcool propilico normale*, p. 784.
Il mercaptan propilico fu ottenuto trattando il bromuro di propile con una soluzione alcoolica di solfidrato potassico. Bolle a 67-68°; con l'ossido di mercurio recentemente precipitato forma un composto $(C_3H_7S)_2Hg$ in fogliuzze bianche splendenti.

Sciogliendo nell'alcool propilico della potassa ed aggiungendo solfuro di carbonio, si precipita subito una massa giallastra, che si purifica cristallizzandola diverse volte dall'alcool. È del *propilsantogenato potassico.*

Distillando del propilsolfato con cianato potassico, si ottiene una sostanza cristallizzata cho fu riconosciuta all'analisi per tripropilbiuret $CON_2(C_3H_7)_3CONH_2$.

L'autore ha inoltre preparato il *joduro* di *tetrapropilammonio* ed il corrispondente *idrato*, il quale per lo scaldamento svolge propilene e dà *tripropilammina.*

224. **C. Boettinger** — *Sull'acido piruvico,* p. 787.

225. **H. Huebner e W. Majert** — *Sopra i clorotolueni,* p. 790.
Il miscuglio dei clorotolueni (orto e para) ottenuto per l'azione del cloro in presenza del jodo sul toluene, fu sciolto in acido solforico concentrato ed i solfacidi formatisi furono trasformati in sale baritico. Furono così ottenuti tre sali diversi.

I. *Sali dell'acido ortoclorotoluensolforico* $C_6H_3CH_3^{I}Cl^{II}(SO_2OH)$.

A.

1) *Ortoclorotoluensolfato baritico* $(C_6H_3ClCH_3SO_3)_2Ba+2H_2O$: cristallizza in piccole fogliuzze perde l'cqua a 180°.

2) *Ortoclorotoluensolfato calcico* $(C_6H_3ClCH_3SO_3)_2Ca+2H_2O$; cristalli riuniti in gruppi che perdono l'acqua già sull'acido solforico.

3) *Ortoclorotoluensolfato piombico* $(C_6H_3ClCH_3.SO_3)_2Pb+2H_2O$; aghi splendenti riuniti.

4) *Ortoclorotoluensolfato potassico* $C_6H_3ClCH_3SO_3K+1/_2H_2O$, grosse tavole quadrate scolorite; più solubili dei tre sali precedenti.

5) *Ortoclorotoluensolfato sodico* $C_6H_3ClCH_3SO_3Na+1/_2H_2O$; simile al precedente, ma più solubile.

6) *Ortoclorotoluensolfato ramico* è il sale più bello e più caratteristico di questa serie; cristallizza in cristalli bleu, appartenenti al sistema regolare.

7) *Ortoclorotoluensolfato ramico-ammonico* magnifici cristallini bleu oscuro, che appartengono al sistema regolare e perdono facilmente l'ammoniaca.

8) *Ortoclorotoluensolfato ammonico* $C_6H_3ClCH_3SO_3NH_4+aq$; aghi opachi scoloriti riuniti.

B

1) *Ortoclorosolfobenzoato potassico acido* $C_6H_3Cl\left\{\begin{matrix}SO_2OK\\COOH\end{matrix}\right.+H_2O$ fu ottenuto ossidando l'acido ortoclorotoluensolforico libero con bicromato potassico ed H_2SO_4.

2) *Ortoclorosolfobenzoato baritico* $C_6H_3Cl\left\{\begin{matrix}SO_3\\COO\end{matrix}\right\}Ba+2H_2O$; cristallizza in aghi riuniti a stella.

3) *Ortoclorosolfobenzoato piombico* $C_6H_3Cl\begin{matrix}SO_3\\COO\end{matrix}\Big\}Pb+2H_2O$.

Digitized by Google

C

1) *Metatoluensolfato baritico* $(C_6H_4CH_3(SO_3)^{III})_2Ba+2H_2O$. Fu ottenuto trattando l'acido libero con amalgama di sodio e trattando quindi con carbonato baritico l'acido ottenuto dal sale sodico; forma cristalli mal definiti.

2) *Metatoluensolfato piombico* $(C_6H_4CH_3SO_3)_2Pb+2H_2O$. Già ottenuto da Müller.

II. *Sali dell'acido paraclorotoluensolforico* $C_6H_3Cl^{IV}CH_3^{I}(SO_3H)$.

1) *β-paraclorotoluensolfato baritico* $(C_6H_3CH_3ClSO_3)_2Ba+H_2O$; si presenta in croste o in fogliuzze microscopiche; piccole impurezze lo fanno cristallizzare in grosse lamine.

2) *β-paraclorotoluensolfato calcico* $(C_6H_3CH_3ClSO_3)_2Ca+6H_2O$.

3) *β-paraclorotoluensolfato piombico* $(C_6H_3.CH_3.ClSO_3)_2Pb+8H_2O$; aghi bianchi come la neve.

4) *β-paraclorotoluensolfato potassico* $C_6H_3CH_3ClSO_3K+H_2O$. Cristallizza dalla soluzione molto concentrata ed ha la proprietà di fornire soluzioni soprasature.

5) *β-paraclorotoluensolfato ramico* $(C_6H_3ClCH_3SO_3)_2Cu+7H_2O$; cristallizza in fogliette simili alla naftalina, bleu chiare.

6) *β-paraclorotoluensolfato ramico-ammoniaco*; cristalli riuniti a croste di color bleu indaco oscuro.

III. *Sali dell'acido α-paraclorotoluensolforico* $C_6H_3Cl^{IV}CH_3^{I}SO_3H$ (?).

1) *α-paraclorotoluensolfato baritico* $(C_6H_3ClCH_3SO_3)_2Ba+1/_2H_2O$; aghi bianchi; 7 p. di acqua a 14° 1/2 sciolgono 1 p. di questo sale.

2) *α-paraclorotoluensolfato sodico* $C_6H_3ClCH_3SO_3Na+5H_2O$.

Sul clorotoluene solido.

Del nitrotoluene puro solido fu trasformato con lo stagno e l' acido cloridrico in amidotoluene. Il cloridrato di quest'ultimo sospeso nell' acido cloridrico fumante fu trattato con una corrente d'acido nitrico. Dopo si fece bollire; si svolge azoto e l'acqua trasporta un olio che oltre al clorotoluene contiene cresol, nitrocresol e nitrotoluene. Il clorotoluene così ottenuto bolle a 160°,5 e si solidifica a 0° per fondersi a + 6°5.

226. **H. Huebner e H. Refscky** — *Sull'amidobenzina e sopra un modo semplice di preparare la diamidobenzina fusibile a 102-103°*, p. 795.

Gli autori bromurando e quindi nitrando l'acetoanilide hanno ottenuto la bromonitroacetoanilide $C_6H_3BrNO_2NH.COCH_3$ che cristallizza in aghi gialli fusibili a 104°. Dalla quale fu poi ottenuta la nitrobromanilina in aghi rosso arancio, fusibili a 110°; quest'ultima ridotta con l' idrogeno fornì la diamidobromobenzina $C_6H_3Br(NH_2)_2$ in sottili aghi scoloriti, fusibili a 63°.

Il solfato di quest'ultima base $(C_6H_3Br(NH_2)_2)_2H_2SO_4$ forma fogliuzze bianche splendenti; il cloridrato $C_6H_3Br(NH_2)_2HCl$ si presenta in aghi scoloriti.

Continuando l'azione dell'idrogeno nascente sulla base precedente si ottiene della diamidobenzina, fusibile a 102-103°. Il solfato $(C_6H_4(NH_2)_2)H_2SO_4+1\ 1/_2H_2O$ si presenta in piccole fogliuzze madreperlacee; il cloridrato $C_6H_4(NH_2)_2(HCl)_2$ forma piccoli aghi; il cloroplatinato $C_6H_4(NH_2)_2(HCl)_2PtCl_4$ è costituito da aghetti rosso bruni. Da questi caratteri si deduce che questa base è identica alla metadiamidobenzina di Griess.

Si ottiene anche la stessa diamidobenzina nitrando la bromoanilina (p. di fus. 63-64°) e riducendo poi la bromonitroanilina così ottenuta.

Gli autori accennano infine che amidando la bromonitroacetoanilide si ottiene una base solubilissima; probabilmente della composizione:

$$C_6H_4NNHCH_3C$$

227. **H. Huebner e P. F. Roos** — *Sulle bromotoluidine isomere*, p. 799.

Gli autori hanno comparato i prodotti di nitrazione e di successiva amidazione del parabromotoluene e del bromotoluene liquido, purificato dal precedente per quanto meglio è possibile.

Nitrando del parabromotoluene puro (p. di fus. 28°), si ottiene un miscuglio di due prodotti di sostituzione; dei quali uno si fonde a 45°,5 e fornisce per la riduzione dell'α-parabromotoluidina, fusibile a 32° (Huebner e Wallach 31°; Beilstein 30°; Körner 27°, Wroblevsky — 2°); l'altro si fonde a temperatura più bassa, e amidato fornisce un miscuglio della base precedente con la β-parabromotoluidina, fusibile a 75° (Wroblevsky 67°).

Dal bromotoluene liquido per la nitrazione e la riduzione successiva furono ottenute le seguenti tre serie di composti.

1) α $C_6H_3.CH_3Br.NH_2.HCl$. Questo sale si separa in piccola quantità dalle ultime acque madri delle bromotoluidine formate e si presenta in grosse tavole; 1 p. si scioglie a 16° in 59 p. d'acqua.

2) α $C_6H_3.CH_3.Br.NH_2.HNO_3$. Questo sale ottenuto come il cloridrato forma grosse tavole rombiche, di cui 1 p. si scioglie a 13° in 185 p. d'acqua.

3) α $(C_6H_3.CH_3Br.NH_2)_2.H_2SO_4$ in cristalli incolori.

La base libera ottenuta dal cloridrato era α-bromotoluidina fusibile 32°.

1) β $C_6H_3.CH_3.Br.NH_2HCl$. Si separa dalle acque madri non troppo concentrate in lunghi aghi: 1 p. si scioglie a 16° in 10 p. d'acqua.

2) β $C_6H_3.CH_3.Br.NH_2.HNO_3$. ottenuto dalla base libera forma aghetti, di cui 1 p. si scioglie a 16° in 31 p. d'acqua.

3) β $(C_6H_3.CH_3.Br.NH_2)_2H_2SO_4$; tavolette rombiche poco solubili.

La β-bromotoluidina separata dal cloridrato si fondeva a 69-70° e non era perciò completamente pura.

Insieme alle due serie di sali precedenti, che derivano dal bromotoluene solido, si formano più abbondantemente i seguenti altri.

1) γ $C_6H_3.CH_3.Br.NH_2.HCl$; tavole rombiche scolorite; 1 p. si scioglie a 15° in 33 p. d'acqua circa.

2) γ $C_6H_3.CH_3BrNH_2.NHO_3$: forma piccole tavole rombiche, di cui 1 p. si scioglie a 17° in 82 p. d'acqua.

3) γ $(C_6H_3.CH_3.Br.NH_2)_2H_2SO_4$; quasi insolubile nell'acqua.

Da questi sali fu ottenuta la γ (orto) bromotoluidina, la quale è un liquido che non si solidifica a 0°.

228. **H. Huebner ed E. A. Grete** — *Sul metabromotoluene*, p. 801.

Contrariamente alle osservazioni di Wroblevsky, gli autori hanno trovato che il metabromotoluene (ortobromotoluene di W.) trattato con l'acido solforico fornisce un solo solfacido, il cui sale baritico non contiene acqua di cristallizzazione.

229. **H. Huebner e F. Bente** — *Sul dicloruro di benzile e sull'azione contemporanea del cloro e l'acido nitrico su di esso*, p. 803.

Il clorobenzol ottenuto col processo di Beilstein, Kuhlberg e Neuhof bolle a 211-214°; trattato col cloro in presenza del jodio secondo le indicazioni di Beilstein fornisce il monoclorobenzildicloruro $C_6H_4Cl.H_2.CHCl_2$, che bolle verso 255-260°; quest'ultimo ossidato fornisce acido paraclorobenzoico impuro; quindi come già aveva mostrato Beilstein il cloro va qui al posto para. Lo stesso composto nitrato e quindi ossidato ha fornito un miscuglio di acidi, fra i quali era contenuto dell'acido paranitrobenzoico (fus. a 238-239°); Beilstein aveva ottenuto in questo caso acido metanitrobenzoico.

Gli autori inoltre facendo agire l'ammoniaca sul benzildicloruro hanno ottenuto il *cloruro di benzilossietile* $C_6H_5.CH.Cl.OC_2H_5$, bollente a 210-212°, il quale trattato con acido nitrico, fornisce dell'*etere nitrobenzoico* fusibile a 44°, dal quale può aversi per saponificazione dell'acido *metanitrobenzoico* fusibile a 142°.

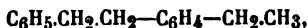
230. **L. Carius** — *Sull'assorbimento dell'ozono nell'acqua*, p. 806.

Digitized by Google

231. **Br. Radziszewscki** — *Sulla posizione relativa delle catene laterali negli idrocarburi di Zincke*, p. 810.

Distillando del β toluato con benzoato calcico si ottiene del parabenzoiltoluene $C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_3$, liquido bollente a 310-312°, che cristallizza dopo un certo tempo. Questo acetone ossidato col miscuglio cromico fornisce un acido identico sotto tutti i riguardi all'*acido benzoilbenzoico* di Zincke. Ciò prova che il benziltoluene appartiene alla serie para.

L'autore, partendo dell'etilbenzina ha inoltre preparato l'idrocarburo:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2—C_6H_4—CH_2.CH_3,$$

il quale ossidato fornisce:

1) Acido parabenzoilbenzoico come prodotto principale;
2) Acido tereftalico;
3) Un composto acetonico della formola:

$$C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.C_2H_5$$

o pure:

$$C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.C_2H_5$$

4) Acido benzoico ed acido carbonico.

Ciò prova che anche questo idrocarburo appartiene alla serie para.

232. **Br. Radziszewski** — *Alcune osservazioni sulla struttura dei corpi aromatici*, p. 813.

233. **A. Michaelis** — *Sopra alcuni composti fosforici aromatici. Seconda comunicazione*, p. 816.

Clorurofosfofenilico. Liquido incoloro, che rifrange fortemente la luce, fuma all'aria e bolle a 222°; il suo p. sp. è a 20° = 1,319; si combina facilmente col cloro, il bromo e l'ossigeno.

Tetracloruro fosfofenilico $C_6H_5.P.Cl_2.Cl_2$. Il fosfofenilcloruro precedente si riscalda col cloro e fornisce infine una massa solida della composizione cennata, che si fonde a 73° e crislallizza pel raffreddamento; scaldata ad alta temperatura si sublima in parte inalterata e in parte si scompone: con l'acqua si scompone, fornendo prima cloruro fosfofenilico e quindi acido fosfofenilico.

Clorobromurofosfofenilico $C_6H_5.PCl_2Br_2$. Si ottiene facendo gocciolare il bromo sul cloruro; si fonde a 208° e sublima già a 130°.

Fosfofenilclorotetrabromuro $C_6H_5PCl_2Br_4$. Si forma aggiungendo bromo al composto precedente; con l'acqua fornisce acido fosfofenilico, HCl, HBr e bromo libero.

Ossiclorurofosfofenilico $C_6H_5PCl_2O$. Il cloruro fosfofenilico assorbe facilmente l'ossigeno particolarmente per lo scaldamento, e fornisce un ossicloruro che bolle a 260° ed ha a 20° la densità di 1,375.

Acido fosfofenilico. Si ottiene per la scomposizione con acqua dei composti fosfofenilici accennati; cristallizzato dall'acqua costituisce fogliuzze bianchissime e splendenti e si fonde a 158°. Il sale argentico è un precipitato bianco, molto voluminoso della composizione $C_6H_5PO(OAg)_2$.

234. **Arnold Heintz** — *Sopra un filtro a pressione di vapore*, p. 819.

235. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 23 giugno* 1873, p. 821.

236. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del* 30 *giugno*, p. 826.

R. Warrigton ha studiato la scomposizione con l'acqua all' ebollizione, del fosfato tricalcico.

Mayer e Wright hanno esaminato alcune reazioni dei derivati della morfina. Wright esaminando i prodotti colorati che si ottengono dalla codeina e morfina

Digitized by Google

per mezzo del nitrato d'argento e l'acido nitrico ha trovato che non sono ne nitrati ne derivati nitrici.

Gladstone ha studiato le proprietà ottiche di otto varietà di cimene fornitegli da Wright.

P. Brown si è occupato della fermentazione sotto debole pressione.

H. Perkin scaldando a 170° dell'alizarina con bromo e solfuro carbonico ha ottenuto un derivato della composizione $C_{14}H_7BrO_4$.

I. B. Hannay in una pirite arsenifera ha trovato un nuovo minerale tellurico della composizione $Te_2As_2S_7$ che chiama *arsenotellurite*.

Armstrong e Field hanno esaminato alcuni derivati del cresol del catrame.

237. **W. Gibbs** — *Corripondenza di America di giugno* 1873, p. 830.

238. *Titoli delle memorie pubblicate nei recenti giornali di chimica (18 giugno, 15 luglio)*, p. 834.

E. Paternò.

Comptes Rendus de l'Académie des Sciences

1873, t. LXXVI, dal n° 23 al n° 26 e t. LXXVII, n° 1.

E. Chevreul — *Sulla presenza dell'acido avico in un pezzo di guano, e riflessioni sull' estima del valore venale dei letami dopo la loro analisi elementare*, p. 1376-1382.

Diamo i risultati dei saggi ai quali fu sottoposto il pezzo di guano esaminato dall'autore.

1° Contiene del carbonato di ammoniaca e dell'acido avico. L'odore di quest'ultimo non diventa sensibile che dopo la volatilizzazione completa del sale ammoniacale;

2° Il carbonato di ammoniaca può separarsi dal guano scaldando questo a 90°;

3° Ovvero per una serie di lavacri. Le acque, lasciate a svaporare spontaneamente, con che se ne va pure il carbonato ammonico, lasciano depositare dei cristalli, il di cui esame sarà l'oggetto di un'altra memoria;

4° I cristalli così ottenuti sono piuttosto leggermente acidi alla carta di tornasole;

5° Il pezzo di guano ha lasciato un residuo insolubile nell'acqua, di colore simile al sesquiossido di ferro idrato, e costituito in gran parte di fosfato di calce e, probabilmente, di fosfato ammonico magnesiaco, assieme ad una sostanza organica azotata complessa;

6° Ch'è colorata e simile ad una lacca, esaminata dall'A. altra volta, di origine organica, ma avente a principio immediato inorganico l'allumina.

Aug. Cahours — *Ricerche sopra nuovi derivati del propile* (seguito), p. 1383-1387.

Glucinio propile. Lo ha proparato scaldando in tubi chiusi a 130-135° il mercurio propile (V. Gazz. chim. t. III, p. 168) con del glucinio puro ridotto in laminette piccole e sottili.

Il glucinio propile bolle tra i 244-246°, spandendo all' aria densi fumi, ma senza infiammarsi. Raffreddato a — 17 non si solidifica. L'acqua lo scompone violentemente con grande sviluppo di gas e deposito abbondante, sulle pareti del vase, di glucina idrata.

Glucinio etile. Lo si prepara come il precedente: il prodotto grezzo, rettificato per cristallizzazioni, passa fra 185-188°.

È un liquido, che manda densi fumi all'aria, e s'infiamma allorquando lo si scalda un poco. L'acqua lo decompone anche a zero, sviluppandosi un gas infiammabile,

Digitized by Google

e nel frattempo le pareti del vase si coprono di un forte depósito di glucina idrata.

L'alcool assoluto l'attacca egualmente con vivacità; le pareti del tubicino si ricoprono d'una sostanza trasparente di aspetto cristallino.

Col jodio pare si comporti come l'alluminio etile (V. Gazz. chim.

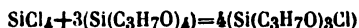
Etere silicopropionico. L'A. ha preparato quest'etere, conformemente all'esperienze fatte dell'Ebelmen con l'alcool etilico, facendo agire il cloruro di silicio sull' alcool propilico anidro.

È un liquido incoloro e limpido, che bolle tra i 225 e 227 gradi. A 18° la sua densità è 0,915. Alla lunga o scaldando, l'acqua lo scompone con deposito di silice.

Distillato con alcool propilico contenente un poco di acqua, dà prodotti a punto di ebollizione molto elevato, e contenente probabilmente del disilicato esapropilico.

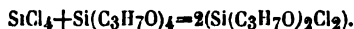
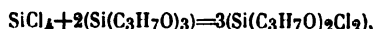
Monocloridrina silicopropionica. Si prepara, analogamente alla monocloridrina silicica $Si(C_2H_5O)_3Cl$ di Friedel e Crafts, scaldando in vasi chiusi il cloruro di silicio con l'etere silicopropionico; per 1 parte del primo debbono impiegarsi 4 1/2 parti del sedondo, scaldando a 160°.

La monocloridrina silicopropionica bolle tra 208-210°. La sua formazione si spiega facilmente con l'equazione:

$$SiCl_4+3(Si(C_3H_7O)_4)=4(Si(C_3H_7O)_3Cl)$$

Dicloridrina silicopropionica. Si può preparare partendo dal cloruro di silicio e l'etere silicopropionico o la monocloridrina precedente, scaldando queste sostanze, nelle dovute proporzioni, a 160 o 170°.

Infatti:

$$SiCl_4+2(Si(C_3H_7O)_3)=3(Si(C_3H_7O)_2Cl_2),$$

$$SiCl_4+Si(C_3H_7O)_4=2(Si(C_3H_7O)_2Cl_2).$$

È un liquido incoloro, limpidissimo, di odore etereo, e che bolle tra 185-188°.

Trattato col cloruro di silicio in vasi chiusi, come nelle esperienze precedenti, dà un liquido il di cui punto di ebollizione è molto più basso e che probabilmente sarà la tricloridrina analoga.

Etere boropropilico. Facendo passare una lenta corrente di cloruro di boro perfettamente puro nell'alcool propilico anidro mantenuto a circa zero gradi, il gas viene assorbito e ben presto il liquido si divide in due strati. Separando la parte galleggiante, addizionandola di un poco di alcool propilico e distillandola varie volte, si ottiene un liquido bollente da 172 a 175°, che è il *borato tripropilico*:

$$Bo(C_3H_7O)_3$$

Esso è un liquido incoloro, mobilissimo, dotato di odore leggermente etereo, di sapore amaro e bruciante; si scioglie nell' etere e nell'alcool, come pure nell'acqua, ma alla lunga questa lo scompone. Brucia con fiamma bordata verde. La sua densità a 16° è eguale a 0,867.

Allofanato di propile e propiluretana. L'A. ha preparato l' allofanato di propile, analogamente all'etere allofanico di Liebig e Wöhler, facendo agire i vapori di acido cianico sull'alcool propilico; e la propiluretana mettendo a ricadere dell'urea con alcool propilico in eccesso, secondo le indicazioni dell'Hofmann.

Il primo, che può rappresentarsi colla formola:

$$C_5H_{10}Az_2O_3$$

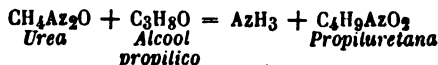
Digitized by Google

e che presenta le proprietà degli eteri allofanoetilico ed amilico, cristallizza in lamine madreperlacee, poco solubili nell'acqua fredda, ma bene nella calda e nell'alcool, e fusibili tra 150 e 160°.

La propiluretana si purifica trattando il prodotto grezzo con etere, svaporando la soluzione eterea a dolce calore e trattando il residuo con acqua fredda, nella quale, com'è noto, l'allofanato propilico è insolubile. La soluzione filtrata e svaporata, dà la propiluretana pura.

Questa cristallizza in prismi limpidi e splendentissimi, solubili nell'acqua, l'alcool e l'etere, e che si fondono a 51-53° e bollono tra 194-196°. Allorquando è umida e si scalda, si decompone, svolgendo ammoniaca.

La sua formazione si spiega con l'equazione:

$$\underset{\textit{Urea}}{CH_4Az_2O} + \underset{\textit{Alcool propilico}}{C_3H_8O} = AzH_3 + \underset{\textit{Propiluretana}}{C_4H_9AzO_2}$$

J. N. Lockyer—*Ricerche di analisi spettrale sull'argomento dello spettro solare,* p. 1399-1403.

L'autore dalle sue osservazioni, fatte sullo spettro dei composti chimici, dei miscugli e delle leghe, tira le seguenti conclusioni:

1° Un corpo composto à uno spettro così ben definito come un corpo semplice; ma, mentre che lo spettro di quest'ultimo consiste in linee, di cui il numero e l'ampiezza di qualcuna tra esse aumenta con l'avvicinamento molecolare, lo spettro di un corpo composto consiste principalmente in spazî scanalati, in strie che crescono nello stesso modo.

Le molecole di un corpo semplice e quelle di un corpo composto sono affettate egualmente dal loro avvicinamento od allontanamento; i due spettri hanno ciascuno le loro linee o strie lunghe e corte. In ciascun caso, la più grande semplicità dello spettro corrisponde al più grande allontanamento molecolare, e la più grande complessità (un spettro continuo) al più grande avvicinamento delle molecole.

2° Il calore necessario per agire sopra un composto, di maniera a renderne visibile lo spettro, scomponendolo in ragione della sua volatilità, il numero delle strie veramente metalliche che si vedono aumenta in proporzione della divisione, e, a misura che le linee metalliche crescono in numero, le strie composte si assottigliano.

In quanto allo spettro delle leghe, l'A. ha constatato che lo spettro del metallo allegato dispare a misura che la sua proporzione nella lega è minore. Le strie più corte spariscono prime.

G. Hinrichs — *Sui punti di ebollizione ed i volumi molecolari degli isomeri clorurati della serie etilica,* p. 1408-1410.

« L'esistenza degli isomeri è la migliore prova, dice l'A., della realtà degli atomi, ma fino al presente non si è riusciti a determinare le proprietà degli isomeri in unzione della loro struttura atomica, di maniera che le reazioni chimiche hanno stabilito questa struttura, rappresentata dalle formole razionali ordinarie.

Fra il gran numero d'isomeri conosciuti, i derivati clorurati dell'etilene C_2H_4 e dell'idruro d'etilene C_2H_6 hanno un'importanza tutta speciale, perchè la loro costituzione atomica e ben nota e perchè le loro proprietà fisiche sono assai distinte. Io doveva adunque applicare la mia teoria meccanica delle rotazioni delle molecole a questi isomeri. »

Infatti l'A. prova che « le proprietà caratteristiche dei composti isomeri sono d'accordo con le previsioni generali ed i dati numerici della teoria delle rotazioni molecolari.

C. Chojnacki — *Sulla sintesi del fenilallile,* p. 1413-1414.

Digitized by Google

Scaldando a 100°, sotto pressione, un miscuglio di parti eguali di benzina e joduro o bromuro di allile con 1/5 in peso di polvere di zinco, si sviluppa molto acido jodidrico o bromidrico e si ottiene un olio, il quale distillato alcune volte, bolle a 155° ed è limpido e di odore gradevole.

All'analisi ha dato:

Carbonio	91,0	91,2
Idrogeno	7,8	8,3

Queste cifre ed il punto di ebollizione, che si avvicina molto a quello del propilbenzol (157°), permettono di credere che l' idrocarburo sia veramente la fenilallile, che vuole:

Carbonio	91,5
Idrogeno	8,5

L'A. aggiunge che si ottiene una piccola quantità di sostanza e che ne continua lo studio.

T. L. Phipson — *Sulla fenolcianina*, p. 1417-1418.

Si ottiene direttamente dal fenol disciogliendolo nell' alcool, aggiungendovi della ammoniaca liquida e lasciandolo alcune settimane in un fiasco mal turato. Quando il liquido è divenuto verdastro (quindici giorni press'a poco bastano) si diluisce con due volte il suo volume di acqua ed 1/4 di ammoniaca liquida, e si lascia per alcune altre settimane, durante le quali si colora in bellissimo bleu carico e si deposita fenolcianina. L'aggiunzione di NaCl la precipita interamente.

Così ottenuta questa si presenta sotto forma di una materia resinosa, bleu carico, a riflessi metallici come l'indaco. Si fonde facilmente, e si volatilizza in parte in vapori porpora; si scioglie in bleu nell'alcool, in porpora nell'etere, ed in rosso porpora nella benzina. L'acido solforico concentrato la scioglie facilmente in verde bluastro, l'acido nitrico la scompone dando un derivato nitrato molto differente dall'acido picrico. Poco solubile nell'acqua pura, vi si scioglie bene quando questa è stata addizionata di alcool ed ammoniaca ed allora le soluzioni possono diluirsi; gli acidi le arrossano e gli alcali le ritornano bleu; l'idrogeno nascente le scolora, ciò che non fa il miscuglio di solfato ferroso e calce.

L'A. è condotto dai risultati analitici, a dare alla fenolcianina la formola:

$$C_6H_5NO, \text{ o questa } C_6H_7NO_2 = C_6H_5NO + H_2O$$

molto vicina a quella dell'orcina $C_7H_7NO_3$ e dell' indaco bleu C_8H_5NO, e ne spiega la formazione in questo modo:

$$C_6H_6O + NH_3 + O = C_6H_5NO + 2H_2O, \text{ o meglio } = C_6H_7NO_2 + H_2O.$$

L. L'Hôte — *Osservazioni relative a quelle presentate da Mène sulla fabbricazione del solfato di ammoniaca per mezzo dei ritagli azotati*, p. 1418-1419.

L'A. fa notare che il suo processo (V, Gazz. chim. t. III, p. 333) differisce da quello di Martin e Mène (V. Gazz. chim. t. III, p. 430) perchè mentre questi sostituiscono le terre alcaline alla calce sodata, col suo processo invece si comincia con la soda caustica e poi s'impasta la massa con calce. Distillando un miscuglio così fatto di materie azotate e di alcali, la combustione è così completa, che dosando il residuo calcinato non vi si rinviene carbone azotato e cianuro.

Ch. Mène — *Dosamento dell'acido fosforico nei letami, coproliti, fosfati fossili*, ecc. p. 1419-1420.

Digitized by Google

A. proposito della recente memoria di Joulie « Assimilabilità dei soprafosfati e sua misura » (V. Gazz. chim. t. III p. 430), l'A., contrariamente all' opinione del Joulie, condanna decisamente l'impiego del citrato ammonico, perchè con questo metodo si precipita col fosfato ammonico magnesiaco anche la silice gelatinosa, ed i dati analitici risultano di molto superiori ai veri. Prendendo infatti alcune goccie di silicato di soda, diluendole con acqua e versandovi dell'ammoniaca, si forma un precipitato, che l' acido citrico scioglie e l'ammoniaca riprecipita. L'allumina nelle stesse condizioni non precipita.

Anche il metodo di Bobierre (*all'ammoniaca*) da questi impiegato solamente nelle analisi del nero animale e delle ossa, ma oggi molto comune pella determinazione dell'acido fosforico nei soprafosfati, viene rigettato dall'autore, che cita alcuni esempii, dai quali risulta che dei soprafosfati contenenti dall'1 al 2 p % di fosfato tribasico di calce, furono segnati, stante i falsi metodi analitici, come se ne contenessero più del 30 p. %.

Il miglior metodo, secondo l'autore, è quello di Chancel (al bismuto).

L. Palmeri — *Ricerche spettroscopiche sulle fumarole dell' eruzione del Vesuvio in aprile 1872, e stato presente di questo vulcano*, p. 1427-1428.

Il prof. Palmeri ha rinvenuto nelle citate fumarole anche il tallio e l'acido borico.

Berthelot — *Sul calore di combustione dell'acido formico*, p. 1433-1441.

Eug. Peligot — *Sulle leghe impiegate nella fabbricazione delle monete di oro*, p. 1441-1452.

D'Abbadie — *Osservazioni relative alla comunicazione precedente di Peligot*, p. 1452-1453.

H. Gal — *Ricerche sull'essenze di Alan-gilan* (Unona odoratissima), p. 1482-1484.

L'A. ha esaminato questa essenza, che si ottiene distillando i fiori della Unona odoratissima, albero che cresce particolarmente nelle Antille e la Giammaica; essa si compra, pel suo gratissimo odore, ad un prezzo molto elevato (2500 fr. il chilogrammo).

Ha a 15° la densità di 0,980; e per una colonna di 5 cc. di lunghezza fu osservata una deviazione a sinistra di 14 gradi. Distilla da 160 a sopra 300°, senza lasciare per 6 residuo carbonoso.

È insolubile nell'acqua, ma si scioglie in parte nell'alcool ed interamente nell'etere.

L'acido nitrico l'attacca con grande energia; il bisolfito di soda non vi si combina.

Pel trattamento con la potassa in soluzione, l' A. è riuscito a ritirarne dell' acido benzoico ben cristallizzato, che ha constatato pel suo punto di fusione, pelle sue proprietà chimiche e pei risultati analitici.

Nella potassa l' essenza non si scioglie interamente. La porzione insolubile distilla come il prodotto primitivo; trattata con l'anidride fosforica, succede reazione vivissima e l'olio che si raccoglie dal prodotto non ha più l'odore dell' essenza; col joduro di fosforo dà un liquido di odore piccante, più denso dell' acqua. Queste reazioni mostrano che la sostanza insolubile deve considerarsi come l'assieme di altre sostanze avvicinantesi, per le proprietà chimiche, agli alcooli.

Secondo l'autore, l'acido benzoico deve considerarsi nell' esenza come formante degli eteri degli alcooli indeterminati sopra citati; non trovandosi l'acido nell'essenza allo stato libero e non avendo l'A. potuto constatare altri alcali.

A. Béchamp — *Fatti per servire all'istoria della costituzione istologica e della funzione chimica della glerina di Molitg*, p. 1484-1487.

Dalle esperienze dell'autore risulta che la sostanza gelatinosa che si deposita in abbondanza nelle acque solforate di Molitg, non sia anista come han detto Turpin e Bory de Saint-Vincent, ma che contenga invece dei microzimi, produttori al solito di alcool ed acido acetico.

Digitized by Google

H. Pellet — *Determinazione dell'azoto totale contenuto nei letami*, p. 1487-1488. (Estratto).

Il metodo presente consiste nell'addizionare alle materie organiche azotate e contenenti nitrati, un grande eccesso di sostanza organica inerte (fecula) e calce sodata.

Si prende un tubo di vetro, lungo da 70 ad 80 cm., al fondo del quale si mette dell'ossalato di calce e poi una colonnetta di calce sodata. Si mischiano, in mortajo, 1 o 2 grammi della sostanza da esaminare, da 8 a 10 grammi di fecula esente di materia azotata ed un egual peso di calce sodata.

Il miscuglio si versa nel tubo, che poi si riempie con calce sodata, vi si attacca un tubo di Will, e si continua come nelle determinazioni ordinarie.

H. Joulie — *Sulla determinazione dell'acido fosforico nei fosfati naturali, soprafosfati ed i letami*, p. 1488.

L'A. rispondendo alla precedente memoria di Ch. Mène, fa osservare che col suo metodo di determinazione dell'acido fosforico, pubblicato nel *Moniteur scientifique*, anno 1872, p. 212 e seguenti, e che consiste nel separare prima l'acido fosforico da tutte le basi precipitandolo dalla sua soluzione cloridrica o nitrica per mezzo di un grande eccesso di ammoniaca e di citrato di magnesia, e nel titolare in seguito con una soluzione di uranio, il fosfato ammonico magnesiaco ottenuto, vengono eliminate le cause di errore giustamente lamentato dal Mène.

Quanto al processo Chancel, lo condanna, siccome solo applicabile alle sostanze non contenenti solfati o cloruri, e non molto allumina ed ossido di ferro.

Quinquaud — *Sopra un metodo di dosamento della emoglobina nel sangue*, p. 1489-1490.

Il metodo consiste nell'ossidare, agitandolo all' aria, un dato volume di sangue e determinare poi la quantità di ossigeno assorbito; e nel conoscere, determinandola una volta e per sempre, la quantità in peso di emoglobina corrispondente ad un centimetro cubo di ossigeno, dopo che il sangue sia stato agitato all'aria.

Ch. Lauth e Baubigny — *Contenuto di un plico chiuso, concernente un nuovo processo di preparazione dei verdi di anilina, detti verdi-lucidi*, p. 1497.

Risulta dalla lettura di questo plico che gli autori da quasi un anno han sostituito al joduro di metile un etere a radicale acido minerale, solfato, cloridrato, nitrato, fosfato, etc. o gli acidi solfoconjugati dei radicali alcoolici. L'agente impiegato a preferenza è stato il nitrato di metile, in presenza di un alcali o di una terra alcalina; l'azione energica di quest'ultimo etere permette operare a bassa temperatura, in vasi chiusi od aperti.

Chevreul — *Seconda nota sul guano*, p. 1505-1508.

1° L'A. ha constatato che quando si tratta il guano con l' acqua si svolge molto acido carbonico.

2° Ha esaminato una sostanza dall'aspetto di un frammento di vetro, speditagli da Barral, che l'aveva levato da un pezzo di guano, ed ha trovato che conteneva quasi esclusivamente fosfato ammonico.

P. e Arn. Tenhard — *Nuove ricerche sugli effluvi elettrici*, p. 1508-1514.

« Azione sul vapor di acqua, il gas ammonico, l' azoto ed il vapor di acqua, l'idrogeno fosforato gassosso, il miscuglio di quest'ultimo con l' idrogeno bicarbonato, il solo idrogeno bicarbonato, il monoidrato di metilene ».

Riassumendo, gli autori dicono aver constatato:

1° Che il vapor di acqua non nuoce alla produzione degli effluvi e che questi lo scompongono nei suoi gas costituenti;

2° Che l' effluvio, benchè determini la combinazione dell' azoto con l' idrogeno decompone egualmente il gas ammoniaco, e nei due casi, e senza corpo assorbente, si rinviene nel miscuglio gassosso una quantità di ammoniaca assai debole, ma sensibilmente costante;

3° Che l'azoto, sotto l'influenza dell'effluvio e del vapor di acqua, dispare produ-

Digitized by Google

cendo un corpo indeterminato, che eglino tengono provvisoriamente per nitrito di ammoniaca;

4° Che il fosfuro d' idrogeno gassoso è egualmente incompletamente decomposto dall'effluvio, e che questa decomposizione è accompagnata da fenomeni che provano la formazione del fosfuro liquido prima, in seguito del fosfuro solido, infine di un corpo che gli autori pensano essere fosforo amorfo;

5° Che l'effluvio agente sul miscuglio d'idrogeno fosforato gassoso e bicarbonato d'idrogeno riproduce almeno uno degli alcali fosforati;

6° Che, sotto la sua influenza, il bicarburo d'idrogeno solo si condensa rapidamente in un liquido odoroso, solubile nell'etere ed insolubile nell'acqua;

7° Che, al contrario, il monoidrato di metilene si trasforma in presenza dell'acqua in gas delle paludi, in idrogeno puro, in un acido potente solubilissimo nell' acqua ed in un corpo resinoso differente dai corpi vischiosi forniti dal bicarbonato.

Berthelot — *Ricerche sul cloro e sui suoi composti*, p. 1514-1522.

Ed. Prillieux — *Sulla colorazione e l'inverdimento della* Neottia Nidus-avis; p. 1530-1533.

La colorazione bruna degli organi di questa pianta, secondo le osservazioni microscopiche dell'A., è dovuta a piccolissimi corpi bruni, sparsi senza ordine apparente nelle cellule, ove stanno aggruppati attorno al nucleo. Questi corpi hanno la forma di pagliuole cristalline, e sono essi che per l' azione di molti corpi, e non dei soli dissolventi della clorofilla, mutano colore, trasformandosi e scomponendosi. Così gli acidi cloridrico, solforico, nitrico; gli alcali, come p. es. la potassa, ed anche il solo calore (basta immergere le piante nell' acqua bollente) inverdiscono la Neottia Nidus-avis.

Se la pianta divenuta verde si tratta con un solvente della clorofilla, il solvente si colora in verde ed acquista le proprietà delle soluzioni di clorofilla.

L'A. fa alcune altre osservazioni sulla esistenza o no della clorofilla nella pianta viva, val quanto dire se gli agenti sopra citati distruggono qualche sostanza che maschera la clorofilla, ovvero se ne determinano la formazione, molto più che ha osservato che lasciando lo *Neotia Nidus-avis* in una provetta con acqua satura di acido carbonico ed esposta al sole, non si riesce a constatare la produzione di ossigeno. Questo fatto, secondo l'A., può interpetrarsi in due modi: o ammettendo che la clorofilla non esista nella pianta viva, o che questa produca tanto ossigeno, giusto quanto ne consuma.

C. Friedel e R.-D. Silva — *Sulla produzione dell' alcool metilico nella distillazione del formiato di calce*, p. 1545-1546.

I risultati e le considerazioni pubblicate nella presente memoria vanno completamente di accordo con quelli comunicati prima da Lieben e Paternò (V. Annalen d. Chem. und Pharm. t. 167, p. 293).

Non possiamo però non far notare agli autori che la memoria « Sulla trasformazione dell'acido formico in alcool metilico » pubblicata nella *Gazzetta*, t. I, p. 164, e da essi citata, è lavoro del Lieben e Rossi e non già del Lieben e Paternò, come erroneamente si legge nella di loro memoria.

J. Riban — *Sul terebene*, p. 1547-1500.

G. Bouchardat — *Della produzione del potere rotatorio nei derivati neutri della mannite*, p. 1550-1554.

Dopo i lavori di Loir e di Schützenberger restava a sapere se la mannite fosse una sostanza inattiva capace di produrne altre attive, ovvero se essa godesse del potere rotatorio.

A questo scopo l'A. ha esaminato prima varie soluzioni soprasature di mannite (nell'acqua, nell'acido cloridrico, negli alcali) e non ha osservato variazione apprezzabile.

Digitized by Google

Dall'altro lato tutti gli eteri neutri esaminati esercitano un' azione manifesta sulla luce polarizzata.

Diamo qui la tavola del potere rotatorio specifico dei principali derivati della mannite, esaminati per la temperatura compresa tra 18 e 21°. Nella seconda colonna, onde rapportare i numeri trovati ad una unità evidentemente convenzionale, l'A. ha indicato il potere rotatorio molecolare, calcolato per un stesso peso di mannite entrata nella combinazione:

Mannitana α	+ 6,8 ρ =	+ 6,1
Mannitana β (destrogira, Loir)	+ 10,4	+ 9,3
Mannite dicloridrica	— 3,7	— 4,5
Mannitana monocloridrica	+ 18,7	+ 18,7
» monobromidrica	+ 22,0	+ 27,4
Mannite esanitrica (destrogira, Loir)	+ 42,2	+ 104,8
Mannitana nitrica	+ 27,2	+ x
» diacetica	+ 22,6	+ 30,8
» tetracetica	+ 23,0	+ 41,9
Mannite esacetica	+ 18,0	+ 42,9

Dalla quale risulta che il potere rotatorio della mannite, acquista un valore considerevole, ma variabile con ciascun composto, e compreso tra — 4°,5 e + 104°,8.

L'A. ha preparato la mannite esacetica col metodo di Schützenberger, val quanto dire scaldando a 180° in tubi chiusi la mannite con l' acido acetico anidro. La mannite esacetica si fa cristallizzare dall'acido acetico, ed allora si presenta in cristalli ortorombici simmetrici, fusibili a 119°, insolubili nell'acqua, l'alcool e l'etere; gli alcali rigenerano la mannite inattiva.

La mannitana tetracetica $C_6H_4O(C_2H_4O_2)_4$, si forma per $1/10$ nella preparazione precedente; essa non cristallizza, è solubile nell'acido acetico, nell' alcool e nell'etere; cogli alcali dà mannitana; l' acido acetico anidro la trasforma parzialmente in mannite esacetica.

Trattando la mannite con cloruro acetilico in presenza di acido acetico, essa viene tutta trasformata in mannite esacetica.

Si può adunque dire che la mannite non si sdoppia per dare più composti attivi.

Lo studio della mannite dicloridrica, $C_6H_{10}O_4(HCl)_2$, dà altre pruove. Questo composto, quando è puro, cristallizza facilmente dall'acqua; i suoi cristalli appartengono al sistema clinorombico; la forma abituale e composta delle facce *m*, *p*, *b'* e di una sola faccia dissimetrica *g*, sempre posta alla stessa maniera rapporto alle faccie *m* e *b'*. Si osserva un clivaggio nettissimo parallelo a *p*; il piano degli assi ottici è parallelo a *g*.

Tanto la soluzione fatta con cristalli emiedrici, quanto quella fatta con cristalli oloedrici, godono dello stesso potore rotatorio: — 3°,75 per l'una, e — 3°,9 per l'altra. Inoltre gli alcali trasformano le due specie di cristalli in mannitana monocloridrica destrogira ed in mannitana β, identici ai prodotti ottenuti direttamente. La mannite dicloridrica presenta di particolare che il potere rotatorio del corpo disciolto appare nello stesso tempo che l'emiedria nei cristalli.

La mannite adunque rigenerata dalla mannite esacetica, o esanitrica, o dalla mannitana, come anche la porzione rimasta inalterata nella preparazione di quest'ultima, è inattiva. Anche mannite inattiva si ottiene fissando l'idrogeno sul glucoso.

Secondo l'A. i fatti sopra espressi debbono interpretarsi ammettendo che la mannite, sostanza per se stessa inattiva, non sia capace di dividersi in più sostanze attive, ma che acquisti nelle sue combinazioni cogli acidi, o pel fatto della disidratazione, la proprietà di agire sul raggi polarizzati. In una parola, che in virtù della combinazione ci sia creazione di potere rotatorio.

Digitized by Google

Is. Pierre e Ed. Puchot — *Comparazione degli indici di refrazione tra alcuni eteri composti isomeri*, p. 1566-1568.

Gli autori considerando che tra gli eteri composti ne esistono un certo numero che possono riunirsi in gruppi binari isomeri, e che gli elementi di alcuni di questi gruppi spesso hanno molti caratteri fisici (densità, temperatura di ebollizione, ecc.) pochissimo differenti, tanto che si è tentati di considerarli come identici, quantunque chimicamente si comportino in modo diverso l'uno dall'altro, han voluto studiarne comparativamente anche l'indice di rifrazione.

I gruppi studiati sono:

I. Butirato propilico.
Propionato butilico.

II. Valerianato etilico.
Propionato butilico.

III. Valerianato etilico.
Butirato propilico.

IV. Acetato butilico.
Valerianato metilico.

Nella tavola più sotto sono segnati i risultati delle loro esperienze:
do, densità di ciascun liquido a zero;
dt, densità alla temperatura della sua ebollizione;
la, indice di rifrazione osservato alla temperatura *a* dell'ambiente (15 o 16°), la stessa per i due liquidi dello stesso gruppo;
l (*a*—Δ) l'indice calcolato alla temperatura *a*—Δ, meno elevata di una quantità eguale alla differenza Δ delle temperature di ebollizione dei due liquidi;

	t	*do*	*dt*	*la*	*l*(*a*—Δ)
I. Butirato propilico	135°,0	0,887	0,745	1,3972	1,3972
Propionato butilico	135, 7	0,893	0,743	1,3981	1,3989
II. Valerianato etilico	135, 5	0,886	0,744	1,3981	1,3981
Propionato butilico	135, 7	0,893	0,743	1,3981	1,3983
III. Butirato propilico	135, 0	0,887	0,745	1,3972	1,3972
Valerianato etilico	135, 5	0,886	0,744	1,3981	1,3973
IV. Acetato butilico	110, 5	0,905	0,778	1,3901	1,3901
Valerianato metilico	117, 5	0,901	0,774	1,3937	1,3921

Dalla quale risulta che in ciascun gruppo gli elementi ànno sensibilmente lo stesso indice di refrazione, spezialmente quando questi indici sono calcolati a temperature equidistanti dai singoli punti di ebollizione.

Inoltre sembra che possa anche dedursi, che la grandezza numerica dell'indice di refrazione, almeno per gli eteri composti, dipenda più dall'equivalente chimico del corpo, che dalla sua densità, sia questa calcolata a temperatura costante, a zero p. es., od alla temperatura della ebollizione normale.

Melsens — *Sul raffreddamento e la congelazione dei liquidi alcoolici e dei vini*, p. 1585-1588.

Digitized by Google

L'A. comunica il fatto singolarissimo che le acque-vite (rhum, cognac, ecc.) raffreddate anche a — 50°, si presentano pastose a guisa di sorbetto, e possono prendersi benissimo, non avvertendosi che una debolissima sensazione di freddo, come han potuto constatarlo parecchie persone; solo a cirsa — 60° l' impressione è più viva ed a — 71° la sostanza scotta nè più nè meno come un cucchiaio di minestra preso un poco troppo caldo.

Com'è naturale bisogna servirsi di scodelle e cucchiai di legno.

L'A. inoltre, sottoponendo varie qualità di vini all'azione di un miscuglio frigorifero, ha trovato che la parte condensatasi, convenientemente separata dall'altra restata liquida per mezzo di una tela metallica od altro, non trasporta alcool in quantità apprezzabile, e quindi vede nella congelazione un buon metodo per migliorare i vini, perchè la parte restata liquida, molto più ricca in alcool, si conserva anche meglio.

Si hanno adunque nella *congelazione* e nello *scaldamento*, che guarda in vini dalle malattie, due buoni mezzi per migliorarli e conservarli.

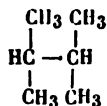
G. Hinrichs — *Sul calcolo dei momenti d'inerzia delle molecole*, p. 1592 1594.

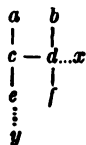
Ne diamo in parte la traduzione:

« La conoscenza dei momenti d'inerzia è d'una importanza fondamentale nella meccanica molecolare, perchè ne dipendono tutti i movimenti di rotazione, come tutti i movimenti di traslazione dipendono dalla massa delle molecole, espressa con la formola empirica di esse. In una precedente comunicazione, ho indicato che il calorico specifico, il volume specifico, i punti di ebollizione e di fusione sono funzioni definite e semplici dei momenti d'inerzia delle molecole.

Il calcolo di questi momenti è sufficientemente indicato nella mia seconda nota, per lo meno pei matematici; ma non sarà forse discaro ai chimici vedere i particolari di questo calcolo in uno dei casi più semplici.

Tra gli idrocarburi la di cui molecola è C_6H_{14}, va compreso il tetrametilmetane $(CH_3)_4(CH)_2$, la formola sviluppata del quale:

```
CH3 CH3
 |   |
HC — CH
 |   |
CH3 CH3
```

può essere rappresentata con:

```
a   b
|   |
c — d...x
|   |
e   f
⋮
y
```

Prendiamo gli assi delle x e delle y come determinati, e sia la distanza degli atomi di carbonio eguale nelle direzioni delle x e delle y, cioè a dire, sia $ac = ce = cd = ab = ef = bd = df$; prendiamo infine questa distanza come unità. Allora avremo per la massa m, le coordinate x e y ed i momenti diversi, i valori seguenti:

			Asse delle x			Asse delle y		
Lettere	Simboli	m	x	mx	mx^2	y	my	my^2
a	CH_3	15	0	0	0	— 1	— 15	15
b	CH_3	15	1	15	15	— 1	— 15	15
c	CH	13	0	0	0	0	0	0
d	CH	13	1	13	13	0	0	0
e	CH_3	15	0	0	0	+ 1	+ 15	15
f	CH_3	15	1	15	15	+ 1	+ 15	15
Somme	Σ	86		43	43		0	60
Rappresentando		M		Mξ	A		Mη	B

ove si ha evidentemente in M la massa totale ed in ξ e η le coordinate del centro di gravità.

Ma, secondo le leggi della meccanica, il momento d' inerzia I' della molecola per l'asse della Z sarà:

$$I' = A + B = 43 + 60 = 103.$$

Di più, il quadrato della distanza Δ del centro di gravità dall'origine sarà:

$$\Delta^2 = \xi^2 + \eta^2 = 0,25$$

Dunque il valore del momento d'inerzia I massimo, per l'asse passante pel centro di gravità, sarà:

$$I = I' - M.\Delta^2 = 103 - 0,25 \times 86 = 81,5$$

In modo simile ho calcolato i momenti di inerzia dati nelle memorie precedenti, e molti altri. »

L'A. parla poi dell'importanza della determinazione delle proprietà fisiche in funzione del peso atomico degli elementi e del momento di inerzia della molecola, dappoichè nella determinazione esperimentale e quantitativa di queste proprietà si ha il mezzo di verificare le idee emesse, in forza delle reazioni chimiche, sulla costituzione delle molecole.

C. Friedel e R.-D. Silva — *Sulla produzione della glicerina partendo dal propilene*, p. 1594-1598.

È noto che gli autori ottennero la tricloridrina (V. Gazz. chim. t. II, p. 145), ed in conseguenza la glicerina, dal cloruro di propilene proveniente dal joduro di allile; e sono noti inoltre gli appunti del Berthelot (V. Gazz. chim., t. II, p. 470), il quale, provenendo il joduro di allile dalla glicerina, vedeva nelle deduzioni degli autori un circolo vizioso. Ora questi han ripetuto l'esperienza, partendo dall'alcool isopropilico, avuto come prodotto accessorio nella preparazione del pinacone, ed han confermato le loro prime esperienze.

L' alcool isopropilico fu prima trasformato, per mezzo del cloruro di zinco fuso e del cloruro di jodio, in cloro-joduro di propilene; quest' ultimo fu sottoposto, in presenza dell'acqua, alla corrente di cloro, che lo trasforma in cloruro di propilene. Il cloruro così preparato, ben purificato, fu poi scaldato, a 140° per 16 ore in due tempi, in tubi chiusi, con protocloruro di jodio secco; ed il prodotto sottoposto all'azione del cloro in presenza dell' acqua. Dieci distillazioni frazionate han diviso il prodotto così:

Da	96°	a	100°	gr.45,	(cloruro di propilene)
	100	»	110	12	
	110	»	120	3,8	
	120	»	130	4	
	130	»	145	14,8	(cloruro di propilene clorurato)
	145	»	150	6,5	
	150	»	160	18,8	(tricloridrina impura)
	160	»	165	8,5	
	165	»	175	5	
	175	»	200	11,5	
	200	»	220	6,5	
	Sopra			9,5	
			Totale	145,9	

Digitized by Google

La porzione 150-160 (che conteneva un tetracloruro e probabilmente cloruro di propilene clorurato) trattata col metodo di Berthelot, ha dato una piccola quantità di un liquido (glicerina) quasi incoloro, di sapore dolce ed amaro, e che scaldato col bisolfito potassico ha acquistato l'odore piccante dell'acroleina, e trattato col joduro di fosforo ha dato joduro di allile.

E. Grimaux — *Sopra una glicerina della serie aromatica*, p. 1598-1602.

Loiseau — *Sul dosamento degli zuccheri col metodo di Barreswil*, p. 1602-1605.

L'A. conferma quanto fu osservato da Feltz (Vedi Gazz. chim. t. III, p. 422) sull'azione della soda sullo zucchero cristallizzabile, dicendo che anch'egli, e da parecchi anni, aveva osservato lo stesso fatto e consigliato diluire il liquido cuprotartrico. Inoltre l'A. ha osservato che la soda favorisce la ricolorazione in bleu, e che quindi un eccesso di soda può fare avere risultati troppo deboli.

In una parola dalle sue esperienze risulta che il metodo Barreswil, applicato alla determinazione dello zucchero incristallizzabile, può fornire risultati variabili secondo il modo come si procede; ed inoltre, che lo stesso metodo, praticato con un liquido poco alcalino (avente per litro un'alcalinità neutralizzabile con al più 240cc. di una soluzione di acido solforico titolato al $1/10$), dà risultati molto esatti e rigorosi, da rispondere alle necessità delle transazioni commerciali.

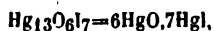
E. Jacquemin — *Acido eritrofenico, nuova reazione del fenol e l' anilina*, p. 1605-1607. V. Gazz. chimica t. III, p. 485.

P. Yvon — *Sul protojoduro di mercurio cristallizzato*, p. 1607-1609.

L'A. ha preparato il protojoduro di mercurio cristallizzato, scaldando a bagno di sabbia un pallone contenente del mercurio e del jodio, quest'ultimo posto in un piccolo tubo sospeso al centro del pallone.

I cristalli così ottenuti sono sempre imbrattati di mercurio, ma si possono purificare, lavandoli con acido nitrico diluito. Conviene meglio preparare il protojoduro in parola scaldando in matraccio chiuso, a bagno di sabbia e ad una temperatura non superiore a 250°, i due elementi costituenti, mercurio e jodio, nelle proporzioni teoretiche.

I cristalli di protojoduro di mercurio presentano il fenomeno inverso del bijoduro: gialli a freddo, si colorano in rosso quando sono caldi. A 220° sono di un magnifico rosso granato. Scaldati con precauzione, in parte si sublimano; a 220° si rammolliscono e si fondono a 290° in un liquido nero che bolle a 310°. Scaldati bruscamente si scompongono, abbandonando mercurio e dando un sublimato che pare sia un ossijoduro della formola:

$$Hg_{13}O_6I_7=6HgO,7HgI,$$

in pagliette cristalline splendenti, color giallo chiaro, che presto, e spezialmente alla luce, si colorano in giallo arancio e poi in rosso-mattone, polverizzandosi.

Berthelot — *Sul calore di combinazione rapportanto allo stato solido; nuova espressione termica delle reazioni*, p. 24-32.

Gillet-Damitte — *Sulle proprietà nutritive e latticinose del Galega officinalis*, p. 38.

L'A. dopo aver detto che questa pianta dà un prodotto maggiore del 30 p. 0/0 in rapporto a quello del fieno, e che le bestie si abituano a mangiarla; dopo aver dato inoltre i risultati di una analisi del *galega* secco, fatta dal Gaucheron, ed i dati dello Springel sui principii costitutivi del latte di vacca, conclude che il *Galega* contenendo tutti gli elementi proprii a formare buon latte, dev'essere latticifero.

Egli indica diverse esperienze fatte sopra vacche nutrite esclusivamente con *Galega*. In 24 ore, queste vacche han dato dal 30 al 50 p. 0/0 maggior quantità di latte, che quelle alimentate con un egual peso di altre erbe.

Dà infine i risultati della somministrazione del *Galega*, sia allo stato naturale, in insalata, sia allo stato di sciroppo, alle nutrici il di cui latte diminuisce.

Digitized by Google

C. Friedel e R.-D. Silva — *Sopra un nuovo isomero dell'acido valerianico*, p. 48-52.

Gli autori avevano già pubblicato (V. Gazz. chim. t. III, p. 170) che per l'azione dell'idrogeno nascente sulla pinacolina, si forma un alcool, *pinacolico*, il quale ossidato riproduce la pinacolina; ora aggiungono che ossidando quest'ultima si ottiene un acido, che essi chiamano *pivalico*, isomero al valerianico.

L'acido pivalico si prepara aggiungendo della pinacolina al miscuglio di acido solforico (diluito con quasi il suo peso di acqua) e bicromato potassico. La reazione, regolarissima, incomincia spesso da se, ma conviene completarla scaldando leggermente: si sviluppa acido carbonico. Al prodotto si aggiunge una nuova quantità di acido solforico, il quale scompone un composto cromico, solubile nell'etere e formatosi nella reazione, poi si distilla ed il distillato si tratta con carbonato di soda. Si svapora a secco, si riprende con alcool a 95° e dal sale sodico, che cristallizza in lamine, pel trattamento con acido solforico si ha l'acido, il quale asciugato con cloruro di calcio e distillato due o tre volte, bolle a 163° e cristallizza a 27°. Gli autori fondendolo un gran numero di volte, e levando le parti prime fuse, sono arrivati a farlo cristallizzare a 30°, man non, e con qualunque mezzo, ad una temperatura superiore.

L'acido pivalico si ottiene in cristalli appartenenti al tipo cubico; è solubile in 46 volte il suo peso d'acqua, e la solubilità cresce con la temperatura.

Il sale di argento si ottiene in piccole lamine cristalline precipitando un pivalato col nitrato argentico.

Il sale di soda, $C_5H_9O_2Na+2H_2O$, cristallizza dall'acqua; nell'aria secca perde l'acqua di cristallizzazione; scaldato si fonde.

Il pivalato potassico è deliquescente e fusibile.

L'acido acetico scompone tutti i precedenti sali mettendo l'acido in libertà, ciò che non succede nè coi butirati, nè coi valerati.

Il sale di rame è poco solubile nell'acqua, per una p. di sale abbisognano più di 500 p. di acqua; si trasforma facilmente in sale basico. Allorquando si à il miscuglio dei due sali, si può purificare il pivalato, trattando la massa con alcool a 95 gradi B., nel quale si scioglie e ne cristallizza in prismi di un verde carico bluastro, contenenti dell'alcool e dell'acqua di cristallizzazione, $(C_5H_9O_2)_2Cu+H_2O+1/_2C_2H_6O$ a quanto pare.

Il pivalato di rame è solubile anche nell'etere; preparato precipitando col solfato di rame una soluzione diluita, corrisponde alla formola $(C_5H_9O_2)_2Cu+H_2O$.

Il sale di rame cristallizzato o secco presenta una particolarità curiosa, cioè che si scompone, allorquando lo si scalda leggermente, mandando fumi bianchi che si riuniscono in massa spongiosa leggerissima di fibre non cristalline. Esse non sono più volatili ed un nuovo scaldamento le scompone; e sono formate di un sale ramoso, che si scioglie nell'ammoniaca senza colorarla, e colorandosi in seguito pel contatto con l'aria. L'acetato di rame presenta un fenomeno analogo, ma meno deciso.

Il sale baritico è solubilissimo nell'acqua e cristallizza in aghi setosi contenenti cinque molecole di acqua di cristallizzazione; anche il sale di calcio è solubile e cristallizzabile, ma con $4H_2O$.

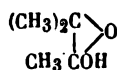
Facendo agire il joduro di etile a 140° sul pivalato di soda, gli autori ne han preparato l'etere corrispondente, il quale è un liquido bollente a 118°,5 di odore aggradevolissimo, e la di cui densità a zero è 0,8773 e 0,8535 a 25°.

Distillando il pivalato col formiato di calce hanno avuto una piccola quantità di un liquido bollente verso 90°, con l'odore aldeidico, e che ossidato ha rigenerato l'acido pivalico.

Gli autori fanno osservare che l'acido pivalico da loro preparato è isomero o identico all'acido trim etilacetico preparato dal Boutlerow. Una certa differenza si osserva

Digitized by Google

nei punti di fusione, 30° per l' uno e 34 a 35° per l'altro, ed in quelli di ebollizione 163° e 161°; ma dall' altro lato tutte e due danno un sale baritico cristallizzato con cinque molecole di acqua e le differenze sopra citate non sono molto decisive potendo provenire da qualche poco di impurezza inapprezzabile all'analisi. Il Boutlerow crede i due acidi identici ed opina doversi modificare la formola della pinacolina; gli autori invece dicono: o l'acido differisce dal trimetilacetico ed allora deve rappresentarsi con la formola razionale:

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C \searrow \\ \vert \quad O \\ CH_3.COH \nearrow \end{matrix}$$

analogamente a quella ammessa da Wislicenus per l'acido idracrilico ecc. (V. Gazz. chim t. I, p. 444) e precedentemente dal Grimaux per l'acido benzilico; ovvero i due acidi, pivalico trimetilacetico, risultano identici, ed allora la trasposizione molecolare è più probabile che avvenga nell'ossidazione della pinacolina, non mancando esempii simili, recentemente p. es. Hofmann ha mostrato che l'ossidazione delle metilaniline può fornire dei derivati toluici.

E. Bourgoin — *Trasformazione dell'acido succinico in acido maleico,* p. 52-53. V. Gazz chim. t. III, p. 485

P. Champion e H. Pellet — *Sul modo di decomposizine dei corpi esplosivi comparato ai fenomeni della soprasaturazione*, p. 53-57.

Gli autori dopo aver mostrato per quali ragionamenti si può comparare lo stato di equilibrio instabile dei corpi esplosivi a quello delle soluzioni soprasature, hanno fatto alcune esperienze comparative, dalle quali risulta che esiste una relazione diretta tra i fenomeni della soprasaturazione e quelli che presentano i corpi esplosivi, allorquando si esperimenta in condizioni comparabili.

Così, le soluzioni soprasature possono considerarsi come combinazioni instabili di acqua e di sale idrato nelle quali la dissoluzione si effettua pel contatto di un cristallo dello stesso sale od isomorfo. Dall' altro lato mentre alcuni centigrammi di fulminato di mercurio producono l'esplosione della dinamite, il joduro di azoto, in quantità sufficiente per dar luogo ad un effetto meccanico equivalente, non determina l'esplosione dello stesso composto.

In presenza di una carica conveniente di fulminato di mercurio, la dinamite fa esplosione, in quantità qualunque e qualsiasi la forma del recipiente. Un peso conveniente di solfato di soda, alla temperatura ordinaria, determina in egual modo la cristallizzazione del solfato soprasaturo; il diametro e la forma del vase non ànno influenza sulla rapidità della cristallizzazione.

Per l'insufficienza dell' esca la dinamite può non subire che una decomposizione parziale infiammandosi qualche volta; egualmente il solfato di soda soprasaturo presenta cristallizzazioni differenti secondo il modo di azione dell'esca.

L'addizione alla nitroglicerina di un corpo inerte in eccesso (silice, ecc). ne modifica completamente la sensibilità e la trasforma in un composto che resiste a degli urti anche energici. Si ottiene un risultato corrispondente con le soluzioni soprasature. Infatti:

Aggiungendo a 50 cc. di soluzione soprasatura di solfato di soda:	La cristallizzazione provocata per mezzo della polvere atmosferica si è effettuata:
Acqua, 2 gr.	37 secondi
Glicerina, 2 gr.	41 »
Cloruro di sodio, 2 gr.	40 »
Nitrato di potassa, 2 gr.	51 »

Digitized by Google

Aggiungendo a 50 cc. di soluzione soprasatura di solfato di soda	La cristallizzazione provocata per mezzo della polvere atmosferica si è effettuata	
Carbonato di soda, 2 gr.	62	secondi
Solfato d'ammoniaca, 2 gr.	64	»
Soluzione di: acqua 72 gr. solfato di soda 46 gr.	114	»
Rimpiazzando la glicerina con una soluzione di zucchero (acqua 50, zucchero 100)	177	»
Glicerina a 28 gradi cc. 12,5, soluzione soprasatura di solfato 25 cc.	360	»
Soluzione di: acqua 72 gr., solfato di soda 46 gr. (saturata con carbonato sodico).	900	»

Se ad una soluzione di solfato soprasatura, 25 cc., si aggiungono cc. 12,5 di una soluzione di nitrato potassico satura a freddo, si può impunemente lasciare il miscuglio esposto alla polvere atmosferica. La cristallizzazione non può essere provocata che per l'introduzione diretta di solfato di soda in grossi cristalli.

Una carica di cc. 0,2 di fulminato di mercurio è senza azione sulla dinamite a—75 gradi. Una soluzione soprasatura di solfato di soda, in un tubo, ha cristallizzato in 39 secondi alla temperatura da 15-16°, mentre che a + 8 la cristallizzazione totale si è effettuata in 19, nelle stesse condizioni.

Ch. Froté e D. Tommasi — *Azione del cloruro di benzile sulla naftilamina*, p. 57-58.

F. Jolyet e T. Blanche — *Ricerche esperimentali sull' azione del gas protossido di azoto*, p. 59-61.

Risulta dalle esperienze degli autori che il protossido di azoto non è respirabile, non vegetando in un' atmosfera di esso le piante e morendo gli animali; e che se questo gas, respirato puro produce, in un dato momento, l' anastesia, è per privazione di ossigeno dal sangue, val quanto dire per l'asfissia.

Alb. Schrauf — *Sulle forme cristalline della lanarchite di Scozia*, p. 64-66.

A. Oglialoro.

Digitized by Google

Studj sul cloral;

di E. PATERNO' e A. OGLIALORO

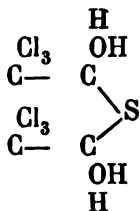
Le esperienze che fanno l'oggetto di questa nota datano da un tempo relativamente lungo, essendo state più d' una volta interrotte per cause indipendenti dalla nostra volontà: oggi ci decidiamo a renderle di pubblica ragione, sebbene in alcuni punti ancora incomplete, dovendosi uno di noi allontanare da questo laboratorio. Esse sono state dirette a preparare il solfocloral $CCl_3.CSH$. A questo scopo ci prefigemmo in principio di preparare un solfidrato di clorale $CCl_3CH^{SH}_{OH}$, analogo all'idrato, ed esaminare poi l' azione esercitata su di esso dalle sostanze disidratanti, nella speranza che eliminandosi gli elementi d' una molecola d' acqua saremmo pervenuti al risultato prefissoci; in seguito, essendo fallite queste esperienze, tentammo di conseguire lo stesso scopo facendo agire sul cloral anidro il solfuro di fosforo, senza però ottenere risultati migliori. Queste esperienze dovevano naturalmente condurci ad un attento studio dell'azione dell'idrogeno solforato sul cloral, nel frattempo esaminata da Hagemann e da Byasson, e noi cominceremo appunto da ciò la nostra esposizione.

I. *Azione dell' idrogeno solforato sul clorale.* Byasson (1) facendo agire alla temperatura ordinaria, l'idrogeno solforato secco sul cloral anidro, ottenne, come è noto, un composto solido, solubile, senza alterazione, nell'etere, nell'alcool assoluto e nel cloroformio, e fusibile a 77°, al quale, appoggiandosi sui risultati concordanti di tre determinazioni di solfo, che gli diedero in media 17,44 p. %, e sull'esame dei prodotti dell'azione della potassa e dell' ammoniaca, attribuiva la formola del solfidrato di clorale: $CCl_3.CH^{OH}_{SH}$. Quasi contemporaneamente Hagemann (2) facendo agire l'idrogeno solforato sopra una soluzione eterea di cloral anidro,

(1) Comptes Rendus t. LXXIV, p. 1290-1292 e Gazz. chim. t. II, p. 279.
(2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft t. V, p. 154.

Digitized by Google

otteneva pure un corpo solido e cristallizzato, del quale non diede il punto di fusione, e che considerava per la sua composizione come formato d'una molecola di solfidrato di clorale associata ad una di cloral anidro, assegnandogli la formola:

```
        H
 Cl3    OH
C—      C
         \
 Cl3      S
C—      C/
        OH
        H
```

Noi operando in condizioni simili a quelle di Byasson non siamo riusciti che ad avere quest'ultimo composto solamente.

Infatti abbiamo preso gr.90 di cloral perfettamente puro ed anidro e l'abbiamo sottoposto all'azione di una corrente d'idrogeno solforato secco; dopo 12 ore tutto si era rappreso in una massa solida.

Il prodotto così ottenuto fu sciolto in etere anidro, e fatto cristallizzare frazionatamente; delle diverse frazioni fu determinato il punto di fusione e per tutte fu rinvenuto sopra 120°, mentre Byasson ha indicato 77° per il punto di fusione del solfidrato di cloral.

All'analisi ci ha fornito i seguenti risultati:

I gr 0,3075 di sostanza ossidata, con acido nitrico in tubo chiuso, hanno fornito gr.0,2153 di solfato baritico;

II gr.0,2886 di sostanza hanno fornito gr.0,7440 di cloruro di argento e gr.0,0083 di argento.

Questi numeri danno in 100 parti:

Solfo	9,59
Cloro	64,66

Il solfidrato di cloral avrebbe richiesto:

Solfo	17,64
Cloro	58,65

Mentre la formola $CCl_3COH+CCl_3CH\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{SH}$ esige:

Solfo	9,73
Cloro	64,74

Digitized by Google

Non avendoci potuto dare una ragione plausibile della differenza che si osserva fra i risultati da noi ottenuti con quelli ottenuti da Byasson, e nel dubbio che il solfidrato di clorale potesse prodursi per l'ulteriore azione dell' idrogeno solforato sul composto sopracennato, abbiamo preso alcuni grammi dell'ultimo e lo abbiamo sottoposto per 16 ore continue all'azione di una corrente d'idrogeno solforato, scaldando due volte ad intervallo per una mezz'ora a b. m.; sciolta quindi la sostanza nell'etere anidro l' abbiamo fatto cristallizzare separandone tre porzioni successive: il punto di fusione di questi prodotti ci mostrò che non era avvenuta alcuna modificazione nella sostanza primitiva.

Allora abbiamo fatto un'altra preparazione mettendoci in condizioni identiche a quello di Byasson. Gr.60 di cloral furono sottoposti ad una corrente d'idrogeno solforato per la durata di 27 ore continue: la reazione avvenne con grande elevazione di temperatura, e si ottene un prodotto completamente asciutto in masse dure e friabili. Questo prodotto, invece di farlo cristallizzare dall'etere nel quale è molto solubile, lo abbiamo trattato replicate volte con cloroformio a caldo, nel quale si scioglie molto meno, e così abbiamo ottenuto pel raffreddamento delle successive soluzioni, diverse porzioni di sostanza ben cristallizzata in tavolette trasparenti, delle quali nessuna conteneva del solfidrato di cloral; spremute fra carta e disseccate nel vuoto tutte queste frazioni si fondevano infatti da 126 a 128°,5; quindi non ci rimase alcun dubbio che anche in questo caso si fosse formato il prodotto di condensazione sopra indicato.

Questo composto pel quale conserviamo la formola precedentemente stata indicata da Hagemann, e che può quindi considerarsi come un derivato di sostituzione complesso del solfuro di etile, è insolubile nell' acqua, e lasciato qualche tempo in contatto con essa si scompone; nell' alcool assoluto e nell' etere si scioglie abbondantemente senza alterazione; nel cloroformio a freddo è pochissimo solubile, a caldo si scioglie maggiormente, dando delle soluzioni che hanno una grande tendenza a rimanere soprasature.

Quando è stato esposto per un certo tempo all'aria ha un odore disaggradevole, che sente di quello dei prodotti alcoolici solforati; però ha un odore appena sensibile quando è stato cristallizzato da recente e disseccato sopra l'acido solforico. Si fonde verso 128° quando è puro, però questo punto di fusione può facilmente abbassarsi di alcuni gradi a causa della pronta alterabilità del prodotto. Quando si distilla bolle fra 100 e 115°, però le prime por-

Digitized by Google

zioni distillate sono liquide e contengono del clorale ; la maggior parte si solidifica durante la distillazione stessa ed è formata dal prodotto primitivo inalterato.

Il punto di ebollizione così poco elevato, messo in relazione col fatto che le prime porzione distillate contengono del clorale, mostra chiaramente che questo prodotto si disassocia pel calore, e rende ragione della variabilità del suo punto di fusione.

2. *Azione dei disidratanti sul derivato solforato del clorale.* Come abbiamo accennato in principio di questa nota, scopo delle nostre esperienze era quello di preparare il solfoclorale per la disidratazione del solfidrato di clorale ; non essendo pervenuti a preparare quest'ultimo, abbiamo esaminato la medesima azione sul prodotto di condensazione descritto, il quale perdendo gli elementi di una molecola di acqua avrebbe dovuto fornire un miscuglio di clorale e di solfoclorale.

Per conseguire questo scopo abbiamo adoperato prima l' acido solforico e quindi l' ossicloruro di fosforo; l' azione del primo di questi composti sul solfidrato di clorale era già stata esaminata da Byasson.

Il prodotto sopradescritto dell'azione dell' idrogeno solforato sul clorale non si scioglie a freddo nell' acido solforico ; scaldando in un apparecchio a distillazione, passa un liquido che fu riconosciuto per clorale e poi comincia a decomporsi : del solfocloral nel prodotto distillato non potè constatarsene.

Ciò mostra che l'acido solforico invece di eliminare gli elementi dell'acqua distacca nuovamente l'idrogeno solforato.

Con l'ossicloruro di fosforo non abbiamo ottenuto migliori risultati. Scaldando il prodotto solforato con un peso equivalente di ossicloruro di fosforo, tutta la massa diventa liquida , mentre si svolge dell' idrogeno solforato ; il prodotto sottoposto alla distillazione comincia a bollire a 90° e passa tutto sino a 105°, lasciando un piccolissimo residuo carbonoso; distillandolo frazionatamente e per replicate volte, passa per la massima parte sempre alla temperatura compresa fra 102 e 105°, lasciando un piccolo residuo che pel raffreddamento cristallizza. Sottoposto all' analisi ha fornito i seguenti risultati:

I. gr.0,2432 di sostanza analizzata col metodo di Carius, diedero gr 0,6727 di cloruro di argento e gr.0,0172 di argento.

II. gr.0,3305 di sostanza diedero gr.0,9299 di cloruro d'argento e gr.0,0099 di argento.

Digitized by Google

III. gr.0,3917 di sostanza diedero gr.0,1489 di pirofosfato di magnesia

Questi risultati danno in 100 parti:

	I	II	III
Cloro	70,43	70,52	—
Fosforo	—	—	10,54

La sostanza non conteneva solfo. La sua composizione corrisponde precisamente a quella di un miscuglio equimolecolare di clorale e di ossicloruro di fosforo, pel quale la teoria richiede:

Cloro	70,73
Fosforo	10,30

Ed abbiamo infatti provato con esperienza diretta, che il cloral e l'ossicloruro di fosforo, mischiati insieme in quantità proporzionali ai loro pesi molecolari, danno, senza mutamento sensibile di temperatura, un liquido che bolle precisamento come il precedente fra 102 e 105°.

L'ossicloruro di fosforo non ha fatto perciò che determinare la eliminazione della molecola dell'idrogeno solforato.

La piccola quantità di sostanza solida cristallizzata rimasta come residuo delle distillazioni cennate, fu cristallizzata due volte dall' etere e fu riconosciuta essere la sostanza primitiva inalterata. Infatti si fondeva verso 126°, e diede all'analisi i seguenti risultati:

I. gr.0,4274 di sostanza fornirono gr.0,318 di solfato baritico.

II. gr.0,2581 di sostanza fornirono gr.0,1794 di solfato baritico.

III. gr.0,1384 di sostanza fornirono gr.0,3449 di cloruro di argento e gr.0,011 di argento.

Questi numeri danno in 100 parti:

	I	II	III
Cloro	—	—	64,20
Solfo	10,20	9,53	—

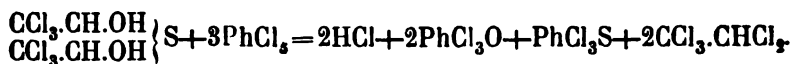
Come è noto la teoria richiede:

Cloro	64,74
Solfo	9,73

Digitized by Google

Abbiamo ancora esaminato l'azione del percloruro di fosforo su questo prodotto solforato.

Scaldando il miscuglio delle due sostanze in un apparecchio a ricadere si svolge abbondantemente dell'acido cloridrico; il prodotto trattato con acqua depone un olio, il quale è per la maggior parte trasportato per una distillazione in una corrente di vapor d'acqua; contemporaneamente si svolge idrogeno solforato e si depone solfo. La sostanza oleosa così ottenuta, disseccata sul cloruro di calcio e distillata, fu riconosciuta per dimetilepentaclorurato, il quale, come è noto, si forma per l'azione del percloruro di fosforo sul clorale. La reazione può interpretarsi nel modo seguente:

$$\left.\begin{matrix} CCl_3.CH.OH \\ CCl_3.CH.OH \end{matrix}\right\} S + 3PhCl_5 = 2HCl + 2PhCl_3O + PhCl_3S + 2CCl_3.CHCl_2$$

Abbiamo inoltre esaminato l'azione del tricloruro di fosforo e del cianuro potassico del commercio sopra tale composto solforato; nel primo caso sembra che si formi del dimetilepentaclorurato, e nel secondo del solfocianato; però non abbiamo completato lo studio delle reazioni.

3. *Azione del pentasolfuro di fosforo sul clorale.* Essendoci fallite le esperienze precedenti per preparare il solfoclorale, abbiamo tentato di conseguire lo stesso scopo facendo reagire sul clorale il pentasolfuro di fosforo, nella speranza che si potesse per tal via sostituire direttamente all'ossigeno il solfo come avviene in altri casi.

Il pentasolfuro di fosforo ed il clorale anidro scaldati insieme in un apparecchio a riflusso non reagiscono; se però si scaldano le due sostanze in tubi chiusi a 160-170°, per la durata di 7 ore circa, si ottiene un prodotto colorato in rosso violetto ed all'apertura dei tubi si osserva un abbondante svolgimento di gas, che è, forse interamente, ma certo in gran parte, acido cloridrico. Il contenuto liquido decantato da una sostanza solida amorfa bruna comincia a bollire ad 84° e passa per la maggior parte sino a 93°; verso la fine della distillazione la temperatura s'innalza sino a 140°, e passa allora un olio giallastro, il quale si scompone con l'acqua fornendo un abbondante deposito di zolfo, ed è probabilmente del cloruro di zolfo. La porzione bollente sino a 93° fu trattata con acqua; rimase allora per la maggior parte indisciolta, e distillando

Digitized by Google

in una corrente di vapor d'acqua, questa trasportò una sostanza oleosa, la quale disseccata sul cloruro di calcio, bolle alla temperatura costante di 87-88° ed ha un odore gratissimo. All' analisi ha fornito i seguenti risultati:

I. gr.0,4046 di sostanza fornirono gr 0,0333 di acqua e gr.0,2641 di anidride carbonica;

II. gr.0,3470 di sostanza fornirono gr.0,0299 di acqua e gr.0,2262 di anidride carbonica;

III. gr.0,3736 di sostanza fornirono gr.1,1964 di cloruro d' argento e gr.0,008 di argento,

IV. gr.0,4472 di sostanza fornirono gr.1,4528 di cloruro d' argento e gr.0,0062 d'argento.

Questi numeri danno in 100 parti:

	I	II	III	IV
Carbonio	17,79	17,78	—	—
Idrogeno	0,91	0,95	—	—
Cloro	—	—	79,83	80,57

A proposito di queste determinazioni dobbiamo osservare che la sostanza in parola per la determinazione del cloro col processo di Carius ci ha sempre fornito dei numeri inferiori di molto a quelli sopra indicati, i quali ultimi furono ottenuti scomponendo la sostanza per mezzo della calce rovente, col noto processo.

I risultati analitici sopra accennati conducono per la sostanza da noi ottenuta alla formola C_2Cl_3H, la quale richiede:

Carbonio	18,23
Idrogeno	0,79
Cloro	80,98

Il suo punto di ebollizione poi e gli altri caratteri non lasciano alcun dubbio ch'essa sia identica al monocloroidrato di acetilene ottenuto da Berthelot ed Jungfleisch (1) e da Paternò e Pisati (2): infatti essa si combina direttamente con due atomi di bromo, e trattata col pentacloruro di antimonio, nel modo indicato nella cennata memoria di Paternò e Pisati, fornisce del dimetilepentaclorurato, bollente a 158°.

(1) Comptes Rendus t. 69, 1869, p. 542.
(2) *Gazz. Chim.* t. I, p. 461.

Digitized by Google

Noi per il momento, non avendo esaminato gli altri prodotti della reazione, che in vero sembra molto complessa, fra il pentasolfuro di fosforo ed il clorale, non possiamo spiegare in nessun modo la formazione che abbiamo così nettamente constatato dell' etilene triclorurato $CCl_2.CHCl$. Perciò ci limitiamo solamente a fare osservare che il metodo che abbiamo ora rinvenuto è il migliore ed il più economico per la preparazione di una certa quantità dell'ultimo composto; perchè tal processo ci ha fornito partendo da gr.100 di cloral anidro, gr.35 della sostanza pura. Si confronti questo risultato, con quello che potrebbe fornire la preparazione del medesimo composto per mezzo dell'acetilene, preparazione che del resto non è stata mai esperimentata da alcuno di noi, e l'altra dell'azione del percloruro di fosforo sull'aldeide biclorurata, e sarà facile il vedere quanto sotto tutti riguardi il nuovo metodo sia da preferirsi agli altri già noti.

L'etilene triclorurato ottenuto nella reazione precedente non è punto alterato per la ebollizione con una soluzione acquosa di potassa; se però lo si scalda con potassa in soluzione alcoolica, ha luogo una reazione energica con formazione di cloruro potassico; aggiungendo quindi acqua si separa un olio pesante, di odore grato, il quale separato, disseccato sul cloruro di calcio, e distillato passa completamente tra 125 e 127°. All'analisi ha dato i seguenti risultati:

I. gr.2758 di sostanza fornirono gr.0,1082 di acqua e gr.0,339 d'anidride carbonica;

II. gr. 0,4373 di sostanza fornirono gr.0,1722 di acqua e gr.0,5460 di anidride carbonica.

III. gr.0,3219 di sostanza fornirono gr.0,6491 di cloruro di argento e gr.0,0098 di argento.

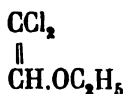
IV. gr.0,3694 di sostanza fornirono gr.0,7419 di cloruro d' argento e gr.0.0102 d'argento.

Cioè in 100 parti:

	I	II	III	IV
Carbonio	33,54	34,04	—	—
Idrogeno	4,35	4,35	—	—
Cloro	—	—	50,82	50,54

Questi numeri conducono alla formola:

$$\begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CH.OC_2H_5 \end{array}$$

Digitized by Google

la quale richiede:

Carbonio	34,04 p. %
Idrogeno	4,25
Cloro	50,35

La potassa alcoolica ha quindi agito come sopra altre sostanze clorurate simili, sostituendo un atomo di cloro con l'ossietile. Non possiamo però nascondere che non ci attendevamo in questo caso una reazione così netta.

Dobbiamo infine accennare che abbiamo anche fatto reagire in un apparecchio a ricadere il pentasolfuro di fosforo sul composto solforato del clorale; ma pare che non avvenga in queste condizioni reazione alcuna perchè sottoponendo il prodotto alla distillazione passa prima del clorale, e poscia il composto solforato inalterato.

Laboratorio dell'Università di Palermo, 1 ottobre 1873.

La filtrazione non è un mezzo atto a liberare l'aqua potabile infetta di veleno colerigeno;

pel Dr. DARIO GIBERTINI di Parma

É opinione accreditata ed ammessa dai dotti che la diffusione di certe malattie epidemiche, come il colera, dipenda dalle acque non pure dei pozzi destinate a bevanda dell'uomo e contaminate da sostanze organiche. Di quì il consiglio che ormai si dà sempre in ogni invasione di colera di non fare uso di acque di pozzo sulle quali si abbia il più piccolo sospetto di loro purezza, massime per infiltrazioni da latrine, da canali o da scoli qualunque sieno. Dietro il consiglio viene poi insegnato il modo di rimediare alla dannosa influenza delle dette acque impure, e consiste nel far bollire per pochi minuti l'acqua stessa, perchè il calore dell'ebolizione distrugge tutti gli organismi (alghe, infusorii ecc.) che vi si possono trovare e quindi anche il seminio colerigeno.

Fuori di questo rimedio, io credo che nessun altro possa valere a rendere sane e potabili le acque suddette, e la filtrazione pel carbone, pel cotone e per qualunque altra sostanza, fosse anche carta, non può costituire un mezzo atto a raggiungere lo scopo.

Digitized by Google

La ragione di ciò è chiara.— Se la materia colerigena può per infiltrazione farsi strada nei pozzi dalle latrine nelle quali furono versate le materie evacuate dagli infermi di colera, ben più facilmente passerà per un filtro qualunque artificiale, il quale non egueglierà mai in dimensioni lo strato di terra che separa la latrina dal pozzo, nè sarà mai così compatto come il muro che forma le sponde dell'una e dell'altro.

Non solo dalle latrine può la materia colerigena farsi strada nei pozzi, ma anche dagli strati superiori del terreno. Il Dr. Ferdinando Cohn nella sua memoria « Hueber den Brunnenfaden » portata nel « Beiträge zur Biologie der Pflanzen, Erstes heft. S. 114. Berlin 1870. » Dopo di aver detto che il veleno colerigeno nasce specialmente, secondo l'opinione generalmete diffusa, dalla decomposizione delle dejezioni dei colerosi e che le infiltrazioni nei pozzi dalle cloache devono condurre la sostanza venefica nell'acqua potabile, prosegue a dire che anche quando nessuna comunicazione ha lungo dai pozzi alle cloache, pure l'acqua potabile può esserne inquinata.

Secondo una nota teoria il veleno colerigeno che si svolge dagli escrementi degli ammalati, si diffonde per mezzo delle acque del sottosuolo negli strati superiori del terreno, i quali saturi di materie organiche divengono in causa del movimento di quelle acque un focolare di contagio.

Ora vi sono pozzi che sebbene abbiano l'acqua dagli strati profondi del terreno, soffrono nondimeno infiltrazioni dagli strati superiori, e perciò in questo ultimo caso si può sempre supporre in tempo di epidemia colerica, che coll'acqua filtri anche il contagio.

Si comprende quindi da ciò che il germe colerigeno è ritenuto di tale sottigliezza da immedesimarsi coll'acqua e seguirne le vie, che quindi nessuna specie di filtro può rendere potabile l'acqua sospetta d'essere contaminata dal veleno suddetto.

Non solamente la materia colerigena può passare coll'acqua dai filtri i più compatti; ma vi sono altri organismi viventi nelle acque che passano pei filtri.

Io sono stato adesso adesso nell'occasione di eseguire molti saggi d'acqua di pozzi per la luttuosa circostanza della invasione del colera nella mia città di Parma: saggi limitati a quello che riguarda la presenza o no di sostanze organiche, di nitrati e di sali ammoniacali, susseguiti questi saggi dall'osservazione microscopica. La quale veniva eseguita per ogni acqua da esaminarsi secondo le

Digitized by Google

norme prescitte dal sullodato Dr. Cohn, il quale insegna di versare l' acqua in un bicchiere conico, coprirla ed abbandonarla a sè per alcune ore. Si forma generalmente un deposito che è molto più abbondante nelle acque torbidicce che nelle limpide, e che si separa dall'acqua sovrastante versandola per decantazione. Si prende poi con una pipetta sottile una goccia del residuo di acqua che forma il detto deposito e si sottopone al microscopio.

In molte acque unitamente a residui organici, ho riscontrato varie specie di infusorii, tali che il *Baeterium termo,* la *Monas lens*, *l'Euchelys ovata*, e questa tanto allo stato di globuli, quanto interamente sviluppata; di più vi erano alghe e filamenti che in tre casi soltanto ho potuto riconoscere come rappresentanti la *Cronotrix polyspora* di Cohn.

In questo esame microscopico io aveva uno scopo, forse temerario, di potere trovare in mezzo ai varj organismi comuni nelle acque corrotte, il micoderma o il fungo colerigeno, e non volendo avere il campo del microscopio popolato di infusorii e di detriti organici, pensai allontanarmi dal metodo seguito dal Dr. Cohn, e di esaminare le acque filtrate credendo che il filtro mi avrebbe privata l'acqua da tutti i corpi che la impuravano. Eseguì questa operazione tanto colla carta quanto col cotone cardato. Ma l'esperienza mi insegnò che non aveva dato nel segno; imperocchè posta l' acqua sotto il microscopio, la trovai bensì privata di molti corpi che in prima vi esistevano, ma gli infusorii e qualche alga erano filtrati coll'acqua medesima.

Null'altro mi risultò da questo esame microscopico di molte acque di pozzi di Parma che la prova incontrovertibile: *che la sola filtrazione non può rendere salubre una acqua resa avvelenata dalla materia colerigena.*

Ricerche sopra il cimene;

di E. PATERNO'

Notizia preliminare.

Tutti sanno come le nostre conoscenze sopra i cimeni che si ottengono dalla canfora, dall'essenza di cumino, dall'alcool cuminico e da altre sorgenti, sino a poco tempo addietro siano state molto con-

Digitized by Google

fuse e come i diversi chimici che si sono occupati di questo studio abbiano sovente ottenuto risultati contradittori.

Allo scopo di chiarire meglio le nostre conoscenze su questa parte importante della chimica, mi ero proposto di fare un accurato lavoro di rivisione sulle trasformazioni e derivati dei diversi cimeni, mentre contemporaneamente ne intraprendevo insieme al prof. Pisati lo studio dei principali caratteri fisici. Però mentre io cercavo di superare le difficoltà per procurarmi le diverse varietà di cimene allo stato puro ed in quantità sufficiente, altri chimici hanno preso a coltivare lo stesso campo e son venuti successivamente pubblicando dei risultati distaccati, molti dei quali relativi ad esperienze già da me compiute. Il timore di perdere anche quel poco del mio lavoro fin ora non pubblicato da altri mi spinge a dar quì un cenno sopra i solfacidi del cimene della canfora

Come è noto sopra i solfacidi del cimene dalla canfora e degli altri cimeni isomeri esistono molte indicazioni. Pel cimene della canfora, Delalande aveva ottenuto un solfacido, il cui sale baritico cristallizzava con $4H_2O$ e il cui sale piombico si presentava in fogliuzze splendenti contenenti pure $4H_2O$; mentre Fittig, Köbrik e Jilke ottennero dallo stesso cimene un solfacido il cui sale baritico conteneva $3H_2O$.

Il sale baritico ottenuto dal cimene dall'essenza di cumino contiene $3H_2O$, mentre il corrispondente sale piombico è stato considerato come incristallizzabile; inoltre Gerhardt e Cahours, che esaminarono i primi questo solfacido, ottennero un sale baritico con una sola molecola d'acqua.

Per quanto concerne gli altri cimeni Fittica dai cimeni dall'essenza di ptyochitis e dal timol ottenne un solfacido il cui sale baritico contiene $2H_2O$; ed allo stesso risultato pervenne Ribau col cimene ottenuto dal terebene.

Le mie ricerche mi hanno condotto al risultato che per l'azione dell'acido solforico sul cimene della canfora si formano due solfacidi isomeri; uno in maggior quantità il cui sale baritico contiene $3H_2O$ e il cui sale piombico cristallizza in pagliette madreperlacee pure con 3 mol. d'acqua; l'altro il cui sale baritico molto meno solubile non contiene al più che una sola molecola di acqua.

Questo risultato potrebbe da una parte condurre ad ammettere che i sali baritici esaminati da Fittica e da Riban e contenenti due molecole di acqua, siano un miscuglio degli isomeri da me ottenuti e dall'altra parte potrebbe interpetrare i risultati ottenuti da Gerhardt e Cahours.

Digitized by Google

Intanto però i fatti citati, riuniti ai risultati ottenuti insieme a Pisati sulle densità del cimene dalla canfora e dall'essenza di cumino, conducono sempre più ad ammettere la loro identità, ed, avuto riguardo alle esperienze di Fittica e di altri chimici, anche la identità di questi cimeni con quelli di altra provenienza. Fra il cimene poi dall'essenza di cumico e dall'alcool cuminico pare non esista altra differenza che nel potere rotatorio.

Io spero di potere fra breve riunire tutti i risultati da me ottenuti e pubblicarli con la necessaria estensione.

Il breve cenno che oggi ho dato valga per prender data.

Palermo 15 Ottobre 1873.

Osservazioni intorno al cimene;

del Dr. ICILIO GUARESCHI

Nei *Berichte der deut. chem. Gesall. zu Berlin* t. V, p. 439 e 641 il prof. U. Schiff ha fatto menzione di alcuni esperimenti intorno alla trasformazione del cimene in essenza di trementina, eseguiti da Louguinin e da me nel 1871. Abbiamo ambedue riconosciuto la necessità di ripetere questi esperimenti con nuovo materiale, avendo la questione acquistata maggior interesse dopo che lo Schiff ha osservato che il cimene naturale possiede potere rotatorio (1).

Una notizia Louguinine intorno quest'argomento è inserita nei *Berichte*, di Berlino, vol. V, p. 730.

Io mi sono occupato da lungo tempo della stessa questione e se anche non posso aggiungere nulla riguardo all' addizione d' idrogeno al cimene nondimeno credo che le mie osservazioni non siano senza interesse per la storia di questo composto.

L'essenza di cumino che impiegai per queste ricerche provveniva da una fabbrica di Lipsia e mi è stata venduta come non falsificata. Il cimene fu separato mediante distillazioni frazionate spesse volte ripetute e fu finalmente purificato col bisolfito sodico. Non mi valsi della distillazione sopra il sodio, qual mezzo di

(1) Secondo una comunicazione del prof. Paternò al prof. Schiff, il cimene che si trova nel laboratorio dell'Università di Palermo, possiede potere rotatorio; esso fu preparato da una quantità piuttosto grande di essenza di cumino e bolle, senza correzione, da 171-177°. Il sig. Paternò ritiene che questo suo cimene non contenga essenza di trementina. J. G.

Digitized by Google

purificazione, perchè con questi esperimenti appunto si vuol tentare un'addizione d'idrogeno.

Tutti i punti d' ebollizione furono determinati collo stesso termometro e furono corretti tanto per lo spostamento dello 0° quanto per la colonna esterna di mercurio. L'amalgama di sodio adoperato conteneva 4 % di sodio.

Separata dal cimene una piccola quantità che bolliva sotto 174°; distillai il resto, impiegando un tubo a bolle, sino a che ottenni tre porzioni di punto d'ebollizione quasi costante.

Tutte queste porzioni si mostrarono *destrogire ;* determinai la rotazione pel raggio giallo e per una lunghezza di 200mm.

	Punto d'ebollizione	*Potere rotatorio*
1ª	174-176°	25°,3
2ª	176-178°	18°,9
3ª	178-181°	10°,7

Per la determinazione del potere rotatorio adoprai lo strombometro di Wild ed ogni volta fu presa la media di molte determinazioni.

Nel caso d'una falsificazione con un terebene, quest' ultimo doveva naturalmente trovarsi in maggiore quantità nella porzione bollente sotto 174°.

Trattai quindi questa porzione con acido nitrico ed alcoole, ma anche dopo un anno e più , non vi si formavano i cristalli di terpina. Per controprova aggiunsi un poco d' essenza di trementina ad un'altra parte della stessa porzione e ad una terza parte, oltre all'essenza di trementina, mescolai anche una certa quantità di benzina; trattate queste due porzioni nel modo sopradetto, mi diedero dopo qualche tempo dei cristalli di terpina. È però da notarsi che nella porzione contenente la benzina si formava la terpina, soltanto dopo l'aggiunta d'un cristallo di questa. Fa d'uopo dunque eseguire sempre questa prova per accertarsi se veramente non si forma la terpina in una mescolanza simile.

Ho poi provato appositamente che l' aldeide cuminica proveniente da questa stessa essenza di cumino non possiede potere rotatorio; notai solo una piccola rotazione, cioè 0°,5 per 200mm., la quale senza dubbio è causata da una traccia di cimene mescolato ancora all'aldeide.

Dopo provato che anche le porzioni superiori non formavano la

Digitized by Google

terpina, si sciolse il cimene in una mescolanza d' etere ed alcoole e si sottomise, per 20 giorni ed agitando spesse volte, all' azione dell'amalgama. Si consumarono circa 3 kil. d'amalgama. Di tempo in tempo si aggiunse un poco d'acido cloridrico; finalmente si separò il liquido chiaro, si eliminò la maggior parte dell' etere e dell'alcoole mediante distillazioni e si precipitò il cimene coll' acqua. Asciugato sopra il cloruro di calcio lo sottoposi ad una sistematica distillazione frazionata.

Trovai il punto d' ebollizione un poco abbassato; una piccola parte passava sotto 172° e parimente una piccola parte tra 178-181°. Il resto mostrava per 200mm. i seguenti poteri rotatorii:

Punto d'ebollizione	*Potere rotatorio*
172-176°	22°,7
176-178°	11°,4

Nessuna di queste porzioni trattata coll' alcool ed acido nitrico dava i cristalli di terpina.

Merita di esser notata che il cimene e massimamente le porzioni bollenti a temperatura più elevata scolorano i tappi di sughero e li rendono fragili come lo farebbe l' essenza di trementina. Berthelot ha già osservato (Bulletin de la Soc. chim. (2) t. VII, p. 109) che gl'idrocarburi C_nH_{2n-6} provenienti dall'olio di catrame di carbon fissile decolorano la soluzione d'indaco, ed io posso aggiungere che anche il *diamilene* scolora i sugheri e si resinifica come l'essenza di trementina.

Dietro ciò che precede mi pare probabile che l' essenza di cumino contenga due cimeni dei quali uno è *destrogiro*. Siccome i terebeni possono essere trasformati in cimene, possiamo tenere quasi per certo che il cimene per addizione di idrogeno possa nuovamente trasformarsi in terebene; si tratta soltanto di trovare il metodo col quale una tale addizione d' idrogeno potrà effettuarsi in più grande quantità. Nelle mie esperienze ho avuto grande cura di separare completamente l'alcool e l'etere dopo l' azione dell'amalgama; ciò nondimeno osservai un piccolo abbassamento nel punto d'ebollizione il quale accenna forse che anche in queste condizioni si era formata una piccola quantita d'un terebene. Se ciò è veramente, allora ritengo come provato che il terebene generato in questa circostanza non possiede un potere rotatorio maggiore del cimene adoprato, cioè che l'addizione d'idrogeno non fa nascere il potere rotatorio.

Digitized by Google

Riguardo agli esperimenti eseguiti insieme a Louguinine, nei quali ottenemmo un terebene in più grande quantità, vengo anch'io alla conclusione che tutti i cimeni adoprati anteriormente e specialmente quello nel 1871, erano falsificati da un terebene, forse da essenza di cetro.

Queste ricerche furono eseguite nel laboratorio del prof. U. Schiff.

La determinazione del potere rotatorio di cimeni naturali, di provenienza esattamente conosciuta, e dei cimeni artificiali, di proprietà ben studiate, sarebbe certamente di grand' interesse; si potrebbe in questo modo trovare delle differenze ove altri mezzi non lo permettono, massime se si pon mente a ciò, che di molti cimeni le proprietà non sono studiate in modo tale da potere dare un giudizio intorno alla loro isomeria o identità. Si noti che i moltissimi dati sui punti d' ebollizione dei cimeni naturali oscillano tra 170°,5 e 179° e non si dimentichi che secondo le vedute teoriche oggi generalmente ammesse sulla costituzione delle sostanze aromatiche, appare possibile l' esistenza di 22 cimeni isomerici.

In ciò che segue ho cercato di dare in breve una rivista di ciò che è conosciuto intorno ai cimeni isomeri e forse in parte identici (1):

A. Cimeni naturali

I. Dall'essenza di cumino (Gerhardt e Cahours, *Annales de chim. et de Phys.* (3) vol. 1).

Bolle a 176-177°; dens 0,86; ossidato con acido nitrico dà *acido paratoluico*, con acido cromico, *acido teraftalico*. Il solfocimenato baritico contiene $3H_2O$.

Questo cimol è ritenuto identico coi seguenti:

1) Cimene dalla canfora (secondo Kékulé e Dittmar, *Berichte der deut. chem. Gesell. Berlin.* t. III, p. 895).

2) Cimene dal *Ptychotis ajowan* e col *timo-cimene* (Fittica, *Berichte* t: VI, p. 938).

(1) Durante i suoi esperimenti sul cimene il Dr. Guareschi ha raccolto tutte le notizie pubblicate intorno ai cimeni, per valersene ne' suoi studii di confronto; siccome attualmente molti chimici si occupano di studii sul cimene, allora sarà assai commodo tanto per quelli che se ne occupano quanto per i lettori delle relative memorie, di avere una rivista del materiale disponibile. È per questa ragione che ho mosso il Dr. Guareschi a pubblicare queste notizie. U. Schiff.

Digitized by Google

3) Dal miristicol con PCl_5 e $ZnCl_2$
4) Dal bromuro d'esperidene
5) Dall'olio di moscato
} Wright (*Jour. of. chem. Soc.* (2). XI, p. 686)

Gladstone trovò pei cimeni 1.2.3.4 e per quello dell'essenza di cumino e dalla trementina, la stessa dens. 0,86, lo stesso indice di rifrazione 1,48, la stessa disperzione 0,035.

6) Dal bibromuro di terebene $C_{10}H_{16}Br_2$ (Williams, *Jahrsb.* 1860 p. 405) e dalla caoutchina; Oppenheim, *Berichte* V, p. 94; Barbier, *Bullettin de la Soc. chim. Paris* XVII, p. 16.

7) Dall'essenza di trementina e jodo (Kékulé, *Berichte*, VI, p. 437).

II. Dalla *cicuta virosa* (Trapp, *Annalen der chem.* 108, 386) Bolle a 176°—forma un solfoacido.

B. Cimeni sintetici

III. Parapropilmetilbenzina (Secondo Fittig, Schoeffer e König, *Ann. der chem.* 149, p. 324, è identico col cimene dal cumino).

IV. Isobutilbenzina (Riess, *Berichte* III, p. 758 e 779). Bolle a 159-161°; dens 0,8577 a 16°. Ossidato con CrO_3 dà acido benzoico.

V. Paradietilbenzina (Fittig, Zeits. f. chem. II, p. 358). Bolle 178-179°. Con acido nitrico dà *acido etilbenzoico*, con CrO_3 acido tereftalico.

VI. Paradimetietilbenzina (Fittig ed Ernst, *Ann. der chem.* 139 p. 192). Bolle 184°, dens 0,878 a 20°. Il trinitroderivato fonde a 119°. Dà un bromuro cristallizzato $C_{10}H_{12}Br_2$. Ossidato con acido cromico dà un acido $C_9H_8O_4$.

VII. Tetrametilbenzina (Fittig e Jannasch, *Zeits. f. chem.* VI, p. 161). Fonde a 78-79°. Bolle 189-191°. Ossidato con acido nitrico dà gli acido *cumilico* $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$ e *cumidinico* $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)_2$.

C. Cimeni dei terebeni

VIII. Dall'essenza di trementina e anidride carbonica (Deville, *Ann. de chim. et de Phys.* (2) 75, p, 67); fu solamente analizzato.

IX. Dall'esenza di trementina ed acido solforico (Riban, *Bulletin* (2) XX, p. 104). Bolle a 174-176°. Il sale di bario del solfoacido contiene $2H_2O$. Wright (loc. cit.) crede che questo cimene preesista nell'essenza di trementina impiegata.

X. Dal carvol colla polvere di zinco (Ardt, *Berichte* 1868, p. 794).

Digitized by Google

Bolle 176-178. Ossidato dà acido teraftalico; fornisce un solfoacido. Questo cimene probabilmente è identico con quello del cumino.

D. Diversi altri cimeni

XI. Nell'olio di catrame del carbonfossile (Mansfield, *Ann. der chem.* 69, p. 244). Bolle secondo Berthelot (*Bulletin* VII, p. 41) a 179-180° ed è probabile che sia una tetrametilbenzina; egli crede inoltre (*Bulletin* VIII, p. 228) che nell'olio di catrame esista una dietilbenzina. Secondo Romier (*Bulletin* XIX, p. 435) nell'olio di di catrame esistono due cimeni, uno insolubile nell'acido solforico ed è liquido bollente a 196°, l'altro è solubile nell'acido solforico, ma non fu esaminato.

XII. Dall'ossido di mesitile $C_6H_{10}O$ e acido solforico (Holtmeyer, *Zeits. f. chem.* III, p. 688). Bolle a 195°. Dà un bromuro $C_{10}H_{12}Br_2$ e un trinitroderivato, cristallizzato. Ossidato con acido nitrico dà un acido cristallizzato e sviluppa odore d'acido butirrico.

XIII. Azione del jodo o acido nitrico sull'essenza del *semen-contra* (Hirzel, *Jahrsb. f. chem.* 1855, p. 655).

XIV. Un carburo (Canfin) ottenuto da Claus per distillazione della canfora col jodo è ritenuto da Gerhardt (*Traité de chim. Org.* t. III, p. 688) come cimene.

XV. Secondo Gladstone (*Jahrsb. f. chem.* 1863) nell' essenza di betulla esiste un carburo bollente a 171° ch'egli ritiene probabile sia un cimene.

XVI. Nel petrolio di Barislaw (Pebal e Freund, *Ann. der. chem.* 115 p. 19), secondo le analisi di molti solfoacidi.

XVII. Dall'essenza d'absenzio con P_2O_5 (Leblanc, *Ann. de chim. et de Phys.* (3) XVI, p. 333). Ha odore simile al cimene della canfora.

Intorno a quost'ultimi cimeni (da XIII-XVII) si hanno notizie assai incerte.

Firenze, Laboratorio di chimica del R. Museo di Fisica e Storia Naturale. *Settembre*, 1873.

Digitized by Google

Determinazione del peso specifico del cimene di diverse provenienze, del cumene e della benzina;

di G. PISATI ed E. PATERNO'

I.

Le determinazioni di pesi specifici contenute in questa nota sono state fatte con una boccetta cilindrica avente la capacità di cc.8,5 circa, e munita di un cannello del diametro interno di circa un millim., che terminava in un imbuto cilindrico chiuso da un tappo bene smerigliato. Ci siamo assicurati che la boccetta chiusa non perdeva menomamente pesandola due volte, cell'intervallo di 15 ore fra l'una e l'altra, dopo avervi introdotto della benzina: tutte e due le volte si ebbe lo stesso peso. Sul cannello poco sotto la saldatura coll'imbuto è segnato il punto di affioramento.

I pesi furono determinati colla doppia pesata, usando una bilancia sensibile a $^1/_{20}$ di milligrammo, ed una pesiera precedentemente verificata: la tara era sempre costituita d' una boccetta eguale alla prima, conteneva mercurio ed era perfettamente chiusa. I pesi apparenti furono corretti aggiungendo il peso dell'aria secca che riempiva la boccetta fino al punto d'affioramento alla temperatura e sotto la pressione osservata quando si pesò la boccetta vuota di liquido: non fu fatta la correzione dovuta alla spinta sofferta dai pesi per l'aria da essi spostata, perchè tale correzione ordinariamente è inutile.

Le temperature vennero determinate mediante due termometri a mercurio, l'uno a scala centigrada e l'altro a scala arbitraria, precedentemente paragonati fra loro, il primo dei quali portava segnati i decimi di grado, ed il secondo i quinti circa (563 divisioni corrispondevano a 100 gradi): si potevano pertanto apprezzare comodamente i cinquantesimi di grado. Parecchie volte si determinò la posizione del 100° e dello 0° e si trovarono sempre gli stessi risultati, il che era da aspettarsi perchè questi termometri non furono usati se non per le temperature fra 25° e 75°. Le letture si fecero mediante un cannocchiale posto a circa mezzo metro di distanza e vennero corrette per la colonna emergente secondo la nota formola di Kopp.

Per avere un'idea del tempo necessario alla boccetta piena di liquido a mettersi in equilibrio di temperatura col mezzo in cui

Digitized by Google

doveva essere posta, abbiamo fatto alcune sperienze preliminari con un recipiente cilindrico pieno d'acqua, un po' più largo e di pareti un po' più grosse della boccetta: abbiamo trovato che l'aqua per passare dalla temperatura ordinaria a 0°, a 50° ed a 100°, impiega rispettivamente minuti 35, 8 e 5.

Le determinazioni de' pesi specifici si fecero alle seguenti temperature: 0°, 25°, 50°, 75° e 100°. Per ridurre a 0° dapprima si lasciava alcuni minuti la boccetta piena di liquido circondata da neve, indi rapidamente si portava nel solito apparecchio che serve a determinare lo zero dei termometri e vi si ponea altra neve ben pulita comprimendola ben bene attorno la boccetta. Dopo mezz'ora si toglieva con piccoli coni di carta da filtro il liquido sovrastante al punto d' affioramento, si asciugavano le pareti interne con un cilindro di carta terminato inferiormente a piccolo cono e che entrava un po' a stento nell' imbuto; indi si chiudeva col tappo smerigliato e si lasciava per altri 10 minuti nella neve: trascorsi i quali ed avendo verificato che il livello del liquido era rimasto inalterato, si toglieva la boccetta dalla neve si poneva per alcuni minuti in un bagno d' acqua alla temperatura ordinaria, indi si asciugava, si portava sulla bilancia e si aggiungevano i pesi necessarii a stabilire l'equilibrio sino alla differenza di qualche milligrammo. Dopo mezz' ora circa senz'aprire la cassa della bilancia ed usando l'asta che fa scorrere su uno dei bracci il cavalierino, si terminava di pesare.

Per portare a 25°, 50° e 75° si fece uso d'un bagno ad acqua. Esso consiste in un recipiente cilindrico d'ottone alto m.0,12 e del diametro di 0,11, chiuso da un coperchio munito dei fori necessarii per la boccetta, i termometri, le aste dell'agitatore e per un tubo comunicante con un generatore di vapor acqueo. Questo recipiente riposa sui vertici di tre coni di legno posti sul fondo d'un altro recipiente a doppia parete contenente nell' interstizio fra una parete e l'altra dell'acqua all' incirca alla stessa temperatura che si vuole nel bagno. L' agitatore è formato d'una zona circolare larga m.0,02 ed è animato da un motore elettro-magnetico che gli fa fare circa 50 movimenti completi (di basso in alto e viceversa) in ogni minuto primo; la corsa dell'agitatore è di circa 11 centimetri: l'acqua pertanto era sempre fortemente agitata.

Invece di scaldare direttamente il bagno con una lampada abbiamo fatto uso d'una corrente di vapor acqueo che a volontà si lascia passare per un tubo che va a pescare sino al fondo del ba-

Digitized by Google

gno: si scalda sino alla temperatura che si desidera, indi mediante un' robinetto regolato dall' osservatore che sta al cannocchiale si lascia entrare di tanto in tanto qualche bolla di vapore per tenere il bagno a temperatura costante: le variazioni non hanno mai superato $1/5$ di grado e non ebbero durata maggiore di qualche secondo.

Si teneva costante la temperatura circa 20 minuti, indi si toglieva il liquido trovantesi al di sopra del punto d' affioramento nella boccetta e dopo aver asciugato le pareti interne col cilindro di carta terminato a piccolo cono si chiudeva col tappo smerigliato: in tutto questo tempo un assistente non cessava mai di mantenere costante la temperatura del bagno. In seguito si faceva raffreddare e si pesava colle solite precauzioni.

Per elevare la temperatura a 100° si fece uso dell'apparecchio che serve a fissare il 100° dei termometri. Quando da un buon quarto d'ora l' acqua era in piena ebollizione si toglieva dalla boccetta la maggior parte del liquido eccedente indi col solito cilindro di carta si asciugavano le pareti interne e poi lo si spingeva fino al fondo del recipiente superiore e ve lo si lasciava fintantochè per l'evaporazione il livello del liquido si fosse ridotto al punto d'affioramento: allora con una mano si toglieva il cilindro di carta e coll'altra si chiudeva subito la boccetta col suo tappo. In seguito si pesava colle solite precauzioni.

Crediamo non inutile avvertire che quando si riduceva il livello del liquido al punto d'affioramento, nel caso del mercurio abbiamo fatto in modo che col punto d'affioramento venisse a collimare la base del menisco, mentre nel caso degli altri liquidi bagnanti il vetro, abbiamo fatto sì che collo stesso punto collimasse il vertice del menisco.

Dei diversi modi per introdurre il liquido nella boccetta abbiamo per lo più seguito questo: si versava un po' di liquido nel recipiente superiore della boccetta, indi mediante un tubo a T si poneva questa in comunicazione da una parte con una pompa aspirante e dall'altra con un sistema di tubi contenenti cloruro calcico; si aspirava indi si lasciava entrare aria secca: facendo tre volte quest'operazione, la boccetta, il cannello e parte del recipiente superiore si riempivano. Ciò ottenuto si scaldava moderatamente e si pompava; ben presto il liquido entrava in ebollizione: ve lo si manteneva alcuni minuti indi si lasciava raffreddare. Si ripeteva siffatta operazione qualche altra volta per eli-

Digitized by Google

minare possibilmente anche le ultime traccie d'aria e d' umidità; in seguito si lasciava raffreddare e si poneva la boccetta in comunicazione coll'aria esterna mediante i tubi essiccatori. L' ebollizione del liquido nella boccetta la si produceva tre volte, cioè prima delle determinazioni a 0° a 75° ed a 100°.

Terminate le determinazioni per un liquido si vuotava la boccetta ponendola capovolta al di sopra d'un recipiente posto sotto la campana della macchina pneumatica: dopo pochi colpi di stantuffo la boccetta era vuota. Inseguito si lavava ripetutamente prima con alcool ed etere, poi con acqua distillata ed infine la si seccava scaldandola moderatamente mentre la si faceva attraversare da una corrente d'aria secca. È inutile avvertire che passando da un liquido ad un altro si rinnovavano tutti i tappi che erano sempre di sughero e si pulivano ben bene tutti i tubi che avevano servito a stabilire le comunicazioni colla macchina pneumatica e coll'essiccatore.

II.

Abbiamo incominciato a determinare la capacità della boccetta alle diverse temperature sovra indicate adoperando mercurio due volte purificato secondo le indicazioni di Regnault (1). Il mercurio introdotto nella boccetta si fece ripetutamente bollire sotto debole pressione tenendo la boccetta in comunicazione colla macchina pneumatica che nello stesso tempo si faceva funzionare: prima di fare la determinazione a 75° circa e quella a 100° si aggiunse nuovo mercurio alla boccetta e si rifece bollire.

Ecco i dati ottenuti in due serie di determinazioni:

. Tara	=	gr.	138,9373				
»	=	»	121,4730	+	boccetta con aria secca a 28°,0 e sotto mm.757,6 di pressione.		
»	=	»	5,2452	+	boccetta con mercurio		a 0°,00
»	=	»	5,7010	+	id.	id.	a 25°,00
»	=	»	6,1540	+	id.	id.	a 50°,20
»	=	»	7,0448	+	id.	id.	a 100°,06
»	=	»	138,9372				

(1) V. Archives des sciences physiques et naturelles, t. 40, p. 205.

II. Tara = gr. 138,9372

» = »	5,6963	+ boccetta con mercurio a 25°,00		
» = »	6,1539	+ »	»	» 50°,20
» = »	6,5956	+ »	»	» 74°,95
» = »	7,0401	+ »	»	» 99°,91
» = »	121,4730	+ con aria secca a 28°,6 e sotto la pressione di 758,0 corretta.		
» = »	138,9373			

Dalle determinazioni fatte a 25° si deduce che la capacità della boccetta a questa temperatura è di circa cc.8,55 epperò l'aria secca che la riempiva quando si fecero le pesate colla boccetta vuota di mercurio pesava gr.0,0100. Tenendo conto anche di questo dato i pesi del mercurio che riempiva la boccetta, corretti del peso dell'aria secca sono:

a 0°	a 25°,00	a 50°,20	a 74°,95	a 100° circa
116,2378	115,7820	115,3290	—	114,4382 a 100°,06
—	115,7866	115,3290	114,8873	114,4428 a 99°,91

Dopo che la boccetta fu adoperata per gli altri liquidi, abbiamo di nuovo fatte alcune determinazioni col mercurio a 0° ed a 100° di cui ecco i pesi corretti:

a 0°	a 100° circa
116,2378	114,4403 a 100°,02
116,2392	114,4413 a 100,01

Tenendo conto anche di queste determinazioni si ha:

a 0°,00	peso corretto	del mercurio	=	gr. 116,2383
» 25°,00	id.	id.	=	» 115,7843
» 50°,20	id.	id.	=	» 115,3290
» 74°,95	id.	id.	=	» 114,8873
» 100°,00	id.	id.	=	» 114,4406

È facile ora conoscere quali sarebbero i pesi corretti del mercurio alle temperature esatte di 0°, 25°, 50°, 75° e 100°: infatti alla variazione di 0°,2 nella temperatura corrisponde la varia-

Digitized by Google

zione di gr.0,0036 nel peso fra 25° e 50°; ed alla variazione di 0°,05 nella temperatura corrisponde quella di gr.0,0009 nel peso fra 50° e 75°. Sicchè si ha:

Temperatura	*Peso corretto*
0°	gr. 116,2383
25°	» 115,7848
50°	» 115,3326
75°	» 114,8862
100°	» 114,4406

Calcolando con questi dati il coefficiente di dilatazione cubica della boccetta si trovano valori abbastanza regolari: siccome però le due determinazioni a 25° sono poco concordanti ed a 75° si ha una sola determinazione, così abbiamo tenuto conto soltanto dei dati corrispondenti a 0° 50° e 100°, ed abbiamo calcolato i coefficienti a e b della relazione:

$$V_t - V_0 = at + bt^2$$

in cui V_t e V_0 sono rispettivamente la capacità a t° ed a 0°.

Abbiamo trovato:

$$a = 0,000\,1878 \qquad e \qquad b = 0,000\,000\,180$$

i quali valori ci hanno poi servito a calcolare la capacità a 25° ed a 75°: i risultati avuti sono soddisfacentemente d'accordo con quelli osservati, come qui si vede:

Temperatura	*Capacità*	
	calcolata	*osservata*
25°	cc.8,55430	8,55434
75°	8,56459	8,56468

In seguito a ciò per la capacità abbiamo assunto definitivamente i seguenti valori:

a 0°	cc.8,54949
25°	8,55430
50°	8,55933
75°	8,56459
100°	8,57007

Digitized by Google

Se con questi dati si calcolano i coefficienti medii di dilatazione della boccetta si trova:

da 0°	a 25°	coefficiente medio	=	0,000 02251
0°	50°	id.	=	0,000 02302
0°	75°	id.	=	0,000 02356
0°	100°	id.	=	0,000 02407

Abbiamo fatto due operazioni anche con acqna distillata e priva d'aria. I pesi corretti dell'acqua che riempiva la boccetta a 0° sono:

I.	gr.8,5482
II.	8,5485

É bene notare che queste due determinazioni non si fecero l'una immediatamente dopo l'altra, bensì tra la I e la II scorse un lungo intervallo di tempo, durante il quale si fecero molte operazioni con altri liquidi.

Se con questi dati si calcola la densità D_0 del mercurio che ha servito alle determinazioni sopra indicate, ritenendo che il volume d'un grammo d'acqua a 0° sia = 1,0001269, com'è dato da Despretz, si trova:

	I	II	media
D_0 =	13,59625	13,59577	13,59601

e ritenendo invece con Rossetti il volume d'un grammo d'acqua a 0° = 1,000129 si ha:

	I	II	media
D_0 =	13,59623	13,59576	13,59599;

come è noto Regnault aveva trovato 13,59593.

Se poi si calcola la capacità della boccetta a 0°, col dato di Despretz si ottiene:

	I	II
capacità a 0°	8,54928	8,54959
e col dato di Rossetti si ha	8,54930	8,54960.

Quantunque questi risultati siano soddisfacentemente concor-

Digitized by Google

danti con quello trovato usando il mercurio e ritenendo $D_0 = 13,59593$, pure non ne abbiamo tenuto nessun conto, e servono solamente a dare un'idea del grado d'approssimazione che abbiamo potuto raggiungere anche usando una boccetta di capacità relativamente mediocre.

III.

Ottenuti i pesi corretti del liquido che riempie la boccetta a 0°, 25°, 50°, 75°, e 100° si dividono per le corrispondenti capacità della boccetta alle temperature medesime e si ottengono così i pesi specifici cercati; di poi mediante la teoria dei minimi quadrati si trovano i coefficienti a e b della relazione:

$$(1) \quad p_0 - p_t = at + bt^2$$

nella quale p_0 e p_t sono i pesi specifici a 0° ed a $t°$.

Similmente dividendo il peso specifico a 0° successivamente pei pesi specifici a 25° 50° ecc. ottiensi ciò che diviene a queste temperature un centimetro cubo di liquido preso a 0°. Poscia mediante la teoria de' minimi quadrati si calcolano i coefficienti α e β della relazione:

$$(2) \quad \delta_t = \alpha t + \beta t^2$$

in cui δ_t è la dilatazione da 0^0 a t^0 presentata da 1 cc. di liquido. Differenziando poi la (2) rispetto a t si ottiene il coefficiente λ di dilatazione assoluta a t^0:

$$\lambda = \alpha + 2\beta t.$$

Quantunque l'uso della teoria dei minimi quadrati conduca d'ordinario a calcoli un po' troppo lunghi, tuttavia grazie alla scelta delle temperature fatta per le nostre determinazioni i calcoli riescono semplici e molto brevi.

Un esempio, che a rischio d'essere tacciati di prolissità vogliamo addurre con qualche dettaglio, varrà a giustificare la nostra asserzione.

Prendiamo le medie delle quattro determinazioni fatte due col cimene dall'alcool cuminico (porzione I e II) e due col cimene dalla

Digitized by Google

canfora trattata col persolfuro di fosforo (porzione I e II); e formiamo il seguente quadro, in cui V, P, p e δ_t sono rispettivamente la capacità della boccetta, il peso corretto del liquido che la riempie, il peso specifico del liquido stesso a t^0 e la dilatazione che presenta 1cc. di liquido quando da 0^0 passa a t^0:

$t =$	0^0	25^0	50^0	75^0	100^0
$P =$	7,45735	7,29202	7,12585	6,95638	6,78099
$\text{Log. } P =$	0,8725845	0,8628479	0,8528367	0,8423833	0,8312931
$\text{Log. } V =$	0,9319402	0,9321845	0,9324397	0,9327066	0,9329844
$\text{Log. } p =$	$\bar{1}$,9406443	$\bar{1}$,9306634	$\bar{1}$,9203970	$\bar{1}$,9096767	$\bar{1}$,8983087
$p = \frac{P}{V} =$	0,872257	0,852439	0,832524	0,812226	0,791241
$\text{Log. } \frac{p_o}{p} =$	0,0000000	0,0099809	0,0202473	0,0309676	0,0423356
$\frac{p_o}{p} = 1+\delta_t =$	1,000000	1,023248	1,047725	1,073910	1,102390

Indichiamo ora con π la differenza $p_o - p$, e con

le differenze

π_1	π_2	π_3	π_4
0,019818	0,039733	0,060031	0,081016

corrispondenti alle temperature:

$25^0 \quad 50^0 \quad 75^0 \quad 100^0.$

La relazione (1) diviene:

$$\pi = at + bt^2$$

e secondo la teoria dei minimi quadrati dovrà essere:

$$\Sigma(\pi - at - bt^2)^2 = \text{minimo}.$$

Le derivate del primo membro di quest'ultima rispetto ad a ed a b uguagliate a zero danno le equazioni normali:

$$a\Sigma t^2 + b\Sigma t^3 - \Sigma(\pi t) = 0$$

$$a\Sigma t^3 + b\Sigma t^4 - \Sigma(\pi t^2) = 0$$

Digitized by Google

da cui si deducono i valori dei coefficienti a e b che sono:

$$a = \frac{\Sigma(\pi t).\Sigma t^4 - \Sigma(\pi t^2).\Sigma t^3}{\Sigma t^2.\Sigma t^4 - \Sigma t^3.\Sigma t^3}$$

$$b = \frac{\Sigma(\pi t^2).\Sigma t^2 - \Sigma(\pi t).\Sigma t^3}{\Sigma t^2.\Sigma t^4 - \Sigma t^3.\Sigma t^3}$$

Or bene queste espressioni di a e b si possono ridurre ad una molto grande semplicità.

Infatti come risulta dal seguente quadro, che non ha bisogno di spiegazione:

t	t^2	t^3	t^4	πt	πt^2
$25=25.1$	$25^2.1$	$25^3.1$	$25^4.1$	$\pi_1.25.1$	$\pi_1.25^2.1$
$50=25.2$	$25^2.4$	$25^3.8$	$26^4.16$	$\pi_2.25.2$	$\pi_2.25^2.4$
$75=25.3$	$25^2.9$	$25^3.27$	$25^4.81$	$\pi_3.25.3$	$\pi_3.25^2.9$
$100=25.4$	$25^2.16$	$25_3.64$	$25^4.256$	$\pi_4.25.4$	$\pi_4.25^2 16$

è facile vedere che si ha:

$$\Sigma t^2 = 25^2.30 = 25^3.1,2$$
$$\Sigma t^3 = 25^3.100 = 25^4.4$$
$$\Sigma t^4 = 25^4.354$$
$$\Sigma(\pi t) = 25\,(\pi_1 + 2\pi_2 + 3\pi_3 + 4\pi_4)$$
$$\Sigma(\pi t^2) = 25^2(\pi_1 + 4\pi_2 + 9\pi_3 + 16\pi_4)$$

I quali valori di Σt^2 Σt^3 ecc. introdotti nelle espressioni che danno a e b, e fatte alcune riduzioni, si ottiene.

$$a = \frac{354(\pi_1+2\pi_2+3\pi_3+4\pi_4)-100(\pi_1+4\pi_2+9\pi_3+16\pi_4)}{15500}$$

$$b = \frac{1,2(\pi_1+4\pi_2+9\pi_3+16\pi_4)-4(\pi_1+2\pi_2+3\pi_3+4\pi_4)}{15500}$$

e facendo

$$\pi_1+2\pi_2+3\pi_3+4\pi_4=S_1$$

$$\pi_1+4\pi_2+9\pi_3+16\pi_4=S_2$$

Digitized by Google

si ha in fine.

$$a = \frac{354 S_1 - 100 S_2}{15500}$$

$$b = \frac{1,2 S_2 - 4 S_1}{15500}$$

Applichiamo quest'ultime due formole al caso preso in considerazione. Evidentemente si ha:

$$\begin{array}{lll}
\pi_1 = 0,019818 & \pi_1 = 0,019818 & \pi_1 = 0,019818 \\
\pi_2 = 0,039733 & 2\pi_2 = 0,079466 & 4\pi_2 = 0,158932 \\
\pi_3 = 0,060031 & 3\pi_3 = 0,180093 & 9\pi_3 = 0,540279 \\
\pi_4 = 0,081016 & 4\pi_4 = 0,324064 & 16\pi_4 = 1,296256 \\
\hline
 & S_1 = 0,603441 & S_2 = 2,015285
\end{array}$$

Posti questi valori di S_1 ed S_2 nelle dette formole, si ottiene:

$$a = 0,000\,779975$$
$$b = 0,000\,0000\,29535$$

È inutile dimostrare che anche i coefficienti α e β della (2) sono dati dalle relazioni:

$$\alpha = \frac{354 \Sigma_1 - 100\, \Sigma_2}{15500}$$

$$\beta = \frac{1,2 \Sigma_2 - 4 \Sigma_1}{15500}$$

nelle quali s'intende:

$$\Sigma_1 = \delta_1 + 2\delta_2 + 3\delta_3 + 4\delta_4$$
$$\Sigma_2 = \delta_1 + 4\delta_2 + 9\delta_3 + 16\delta_4,$$

essendo δ_1 δ_2 δ_3 δ_4 rispettivamente gli aumenti di volume che presenta 1cc di liquido quando da 0° passa a 25°, a 50°, a 75° ed a 100°.

Nel determinare i coefficienti a e b della (1) abbiamo ammesso

Digitized by Google

tacitamente che il valore della densità a 0° fosse esatto, mentre anch'esso non v'ha esente degli errori inevitabili in questa sorta di determinazioni: però abbiamo voluto determinare anche i coefficienti a_1 e b_1 della relazione:

$$p_t - p_{100} = a_1(100 - t) + b_1(100 - t^2)$$

nella quale invece si considera esatto il valore del peso specifico a 100° ed abbiamo trovato:

$$a_1 = 0,000\ 842\ 0945$$
$$b_1 = -\ 0,000\ 000\ 325806$$

Or bene se si calcolano i valori dei pesi specifici alle diverse temperature usando i coefficienti a_1 e b_1 si ottengono risultati identici sino alla 4ª decimale con quelli che si calcolano usando i coefficienti a e b, e gli uni e gli altri risultati poi differiscono appena di circa un'unità nella 4ª decimale da quelli forniti direttamente dall'esperienza, come si rileva dal seguente quadro:

Temperatura	*Peso specifico*	*Peso specifico*	
	osservato	*calcolato con* a *e* b	*con* a_1 *e* b_1
0°	0,872257	0,872257	0,872192
25°	0,852439	0,852573	0,852565
50°	0,832524	0,832520	0,832531
75°	0,812226	0,812097	0,812090
100°	0,791241	0,791306	0,791241

Pertanto crediamo che volendo limitarci alla 4ª cifra decimale è sufficiente conoscere a e b, perchè l' errore di cui è affetto il valore trovato del peso specifico a 0° esercita un'influenza trascurabile sui valori del peso specifico calcolati per le altre temperature.

IV.

CIMENE DALL'ESSENZA DI CUMINO

Questo cimene fu preparato dall' aldeide cuminica prima per distillazione frazionata e poscia col bisolfito sodico; quindi fu distillato replicate volte sopra il sodio ed infine venne distillato

Digitized by Google

frazionatamente raccogliendo fra un grado di temperatura. Colla porzione così raccolta si fece la 1ª determinazione che diede questi risultati:

	Peso corretto del liquido che riempie la boccetta	Peso specifico	Volume
a 0°	gr. 7,4759	0,87443	1,00000
100°	« 6,7975	0,79317	1,10245

Poscia si ridistillò ancora sul sodio e si raccolsero successivamente due porzioni a temperatura quasi costante. Abbiamo fatto una determinazione colla prima porzione ed ottenemmo:

	Peso corretto del liquido	Peso specifico	Volume
a 0°	gr. 7,4762	0,87446	1,00000
100°	« 6,7970	0,79311	1,10257

A 0° il liquido s'intorbidò leggermente, perciò si raccolse tutto il liquido in uno stesso palloncino e si fece bollire per alcune ore col sodio, poscia si ridistillò, si raccolsero separatamente due porzioni ancora e con queste si fecero le seguenti determinazioni:

I.	Peso corretto	Peso specifico	Volume
a 0°	7,4773 7,4776	0,87462	1,00000
25°	7,3116	0,85473	1,02327
50°	7,1451	0,83477	1,04773
75°	7,9736	0,81424	1,07416
100°	6,7971 6,7971	0,79312	1,10276

II.	Peso corretto	Peso specifico	Volume
a 0°	7,4751 7,4748 7,4749	0,87431	1,00000
25°	7,3089	0,85441	1,02329
50°	7,1419	0,83440	1,04784
75°	6,9711	0,81394	1,07417
100°	6,7958 6,7966 6,7965	0,79303	1,10250

Digitized by Google

Prendendo le medie di queste due determinazioni e calcolando con esse i coefficienti a b α β delle relazioni (1) e (2) nel modo già esposto a pag. 558 e seg., si ottiene:

	Peso specifico medio		*Volume medio*	
	osservato	*calcolato*	*osservato*	*calcolato*
a 0°	0,87446	0,87446	1,00000	1,00000
25°	0,85457	0,85467	1,02328	1,02313
50°	0,83459	0,83450	1,04778	1,04782
75°	0,81409	0,81395	1,07417	1,07425
100°	0,79307	0,79311	1,10263	1,10257

a = 0,000783 α = 0,000888

b = 0,000000305 β = 0,00000136;

ed il coefficiente di dilatazione a t° è:

$$\lambda = 0{,}000888 + 0{,}00000272.\ t$$

Il peso specifico del cimene dall'essenza di cumino è stato già determinato da Kopp (Ann. Chem. Pharm. V. Suppl. p. 307) che a 0° lo trovò =0,8778; e da Louguinine (Ann. Chim. Phys. IV t. II, p. 473). che trovò

a 0°	0,8705
100°	0,7895:

inoltre secondo Louguinine il coefficiente di dilatazione a t° è:

$$0{,}000\,925 + 0{,}00000\,264.\ t,$$

ed il punto d'ebolizione è a 175-176°.

Abbiamo determinato anche il potere rotatorio adoperando un buon apparecchio costruito da Duboscq, munito d' una lamina di quarzo a doppia rotazione e col quale si possono apprezzare i ventesimi di grado: la sorgente luminosa era una lampada a petrolio In media di 10 determinazioni abbastanza concordanti abbiamo trovato per la 1ª porzione, rotazione = 11°. 45' destr.

2ª » » = 6°. 30' » ;

la colonna liquida era lunga 200 mill. e la temperatura era 24°,7.

Abbiamo determinato delle due porzioni separatamente, il punto

Digitized by Google

d'ebollizione. Per questo abbiamo usato due apparecchi *A* e *B* ciascuno de' quali era costituito d'uno dei soliti palloncini col collo munito di tubulatura laterale, d' un termometro che pescava nel vapore e d'un altro piccolo termometro che dava la temperatura media della colonna sporgente. Le temperature che indichiamo come osservate sono già corrette per lo spostamento de' punti fondamentali 0^0 e 100^0; la correzione per la colonna sporgente fu fatta secondo la formola di Kopp; ed infine l' altezza barometrica H indicata è già ridotta a 0^0.

Abbiamo trovato:

1ª porzione

	Apparecchio *A*	Apparecchio *B*
temperatura osservata	171°,7	174°,2
correzione	2°,3	1,3
temperatura corretta	T=174°,0	175°,5

2ª porzione

	A	*B*
temperatura osservata	172°,7	174,7
correzione	2,3	1,3
temperatura corretta	T=175°,0	176°,0

H=mm.761,6

E prendendo la media delle 4 determinazioni, si ha:

T= 175°,1.

Come abbiamo già notato, Longuinine aveva trovato 175-176°.

CIMENE DALL'ALCOOL CUMINICO

Questo cimene fu preparato per l' azione prolungata della potassa alcoolica sull'aldeide cuminica; fu distillato tre volte sul sodio e raccolto fra un grado di temperatura; indi se ne determinò la densità ed il potere rotatorio.

Digitized by Google

Ecco i risultati ottenuti:

	Peso corretto del liquido che riempie la boccetta	Peso specifico	Volume
a 0°	gr. 7,4599	0,87256	1,00000
100°	» 6,7837	0,79156	1,10233

Il potere rotatorio fu misurato alla temperatura di 24°,2, con una colonna liquida lunga 200 millim. e si trovò:

rotazione = 6°.17' destr..

In seguito si lasciò per alcune ore a ricadere sul sodio, indi se ne racccolsero per distillazione due porzioni successive mentre la temperatura si manteneva sensibilmente costante. Di queste due porzioni abbiamo determinato il peso specifico, il potere rotatorio ed il punto d'ebollizione.

Peso specifico

1ª porzione

	Peso corretto	*Peso specifico*	*Volume*
a 0°	7,4567	0,87218	1,00000
25°	7,2917	0,85240	1,02320
50°	7,1250	0,83242	1,04776
75°	6,9554	0,81211	1,07397
100°	6,7802	0,79115	1,10242

2ª porzione

	Peso corretto	*Peso specifico*	*Volume*
a 0°	7,4583	0,87237	1,00000
25°	7,2936	0,85262	1,02316
50°	7,1269	0,83265	1,04770
75°	6,9560	0,81218	1,07410
100°	6,7822	0,79138	1,10234

E prendendo le medie e calcolando nel solito modo si ha:

	Peso specifico media		*Volume medio*	
	osservato	*calcolato*	*osservato*	*calcolato*
a 0°	0,87227	0,87227	1,00000	1,00000
25°	0,85251	0,85258	1,02318	1,02304
50°	0,83254	0,83252	1,04773	1,04777
75°	0,81215	0,81209	1,07407	1,07419
100°	0,79126	0,79129	1,10238	1,10230

$a = 0{,}00078$ $\alpha = 0{,}000888$

$b = 0{,}000\,00029$ $\beta = 0{,}000\,00135$

$$\lambda = 0{,}000\,888 + 0{,}000\,00270 . t$$

Digitized by Google

Potere rotatorio

	Temperatura	*lunghezza della colonna*	*rotazione*
1ª porzione	25°,3	200 mm.	7°.46' destr.
2ª »	24,8	200 mm.	5°.11' »
		media	6°.28'

Questo potere rotatorio è indizio che l'aldeide cuminica non era stata completamente separata dal cimene che l' accompagna nell'essenza di cumino.

Punto d'ebollizione

1ª porzione	A	B
temperatura osservata	174°,8	175°,3
correzione	2,4	1,5
temperatura corretta T=	177°,2	176°,8

2ª porzione	A	B
temperatura osservata	174°,8	176°,3
correzione	2,4	1,5
temperatura corretta T=	177°,2	177°,8

$$H = mm.761,4;$$

ed in media

$$T = 177°,25.$$

CIMENE DALLA CANFORA

Questo cimene fu ottenuto prima per l'azione del cloruro di zinco zinco sulla canfora; fu purificato per replicate distillazioni frazionate sul sodio; si ritornò a scaldarlo per alcune ore in contatto del sodio, indi si distillò raccogliendo quel che passava a circa 181°,6 corr., essendo mm.761,4 l'altezza barometrica ridotta a 0°.

Abbiamo trovato:

	Peso corretto	*Peso specifico*	*Volume*
a 0°	7,5000	0,87725	1,00000
a 100°	6,8340	0,79743	1,10010

Digitized by Google

Louguinine (l. c. p. 475) aveva trovato:

a 0°	0,8768
a 99°,87	0,7967

Si determinò anche il potere rotatorio: a 25° e per una colonna lunga 200 millim lo si trovò = 1°,48' destrorso.

Avendo lavorato sopra una piccola quantità di materiale non si potè avere questo cimene allo stesso stato di purezza di quello ottenuto cogli altri processi. Però in seguito fu preparato il cimene dalla canfora col processo di Pott, cioè distillando la canfora col pentasolfuro di fosforo: così potè aversi molto più puro ed a punto d'ebollizione quasi costante. Dopo averlo distillato replicate volte sul sodio se ne raccolsero due porzioni la seconda delle quali passava a temperatura perfettamente costante e si fecero due determinazioni di densità. Ecco i risultati:

	Peso corretto	Peso specifico	Volume
1ª porzione			
a 0°	gr.7,4426	0,87053	1,00000
100°	» 6,7653	0,78941	1,10276
2ª porzione			
a 0°	gr.7,4573	0,87225	1,00000
25°	» 7,2919	0,85243	1,02326
50°	» 7,1254	0,83247	1,04778
75°	» 6,9549	0,81206	1,07412
100°	» 6,7795	0,79107	1,10263

Questo cimene fu trovato privo di potere rotatorio.

La seconda porzione si fece nuovamente bollire sul sodio, indi si distillò, se ne raccolsero separatamente due porzioni successive e con queste si fecero le solite determinazioni.

	Peso corretto	Peso specifico	Volume
1ª porzione			
a 0°	gr.7,4556 7,4558	0,87206	1,00000
25°	7,2897	0,85217	1,02335
50°	7,1249	0,83241	1,04763
75°	6,9560	0,81218	1,07373
100°	6,7796 6,7799	0,79110	1,10235

Digitized by Google

2ª porzione

a 0°	7,4583 7,4591	0,87242	1,00000
25°	7,2931	0,85257	1,02328
50°	7,1266	0,83261	1,04780
75°	5,9581	0,81243	1,07384
100°	6,7816 6,7820	0,79134	1,10246

E prendendo le medie delle due e calcolando nel solito modo si ha:

	Peso specifico medio		*Volume medio*	
	osservato	*calcolato*	*osservato*	*calcolato*
a 0°	0,87224	0,87224	1,00000	1,00000
25°	0,85237	0,85256	1,02331	1,02310
50°	0,83251	0,83252	1,04771	1,04773
75°	0,81230	0,81210	1,07378	1,07408
100°	0,79122	0,79132	1,10240	1,10230

$a = 0{,}00078$ $\qquad\qquad$ $\alpha = 0{,}000888$

$b = 0{,}000000295$ $\qquad\qquad$ $\beta = 0{,}00000135$

$$\lambda = 0{,}000888 + 0{,}00000270t$$

Questi risultati medii sono coincidenti coi valori trovati direttamente col liquido che distillato diede luogo a queste ultime due porzioni, ed anche coi risultati medii avuti col cimene dall'alcool cuminico.

Louguinine (l. c. pag. 475) pel cimene dalla canfora trattata col percloruro di fosforo, che distillava fra 174 e 175° e ch' egli ritiene come il più puro ha trovato:

a 0°, peso specifico = 0,8732
100° » = 0,7918

e

$$\lambda = 0{,}000925 + 0{,}000027.t$$

Digitized by Google

Pel punto d'ebollizione abbiamo trovato:

1ª porzione

	A	B
temperatura osservata	173°,9	175°,8
correzione	1,6	1,3
	T=175°,5	177°,1

2ª porzione

	A	B
temperatura osservata	174°,2	176°,5
correzione	1,6	1,3
	T=175,8	177°,8

H=mm.761,5

ed in media:

T=176°,55.

CIMENE DELL'ESSENZA DI TIMO

L'essenza di timo adoperata per ottenere questo cimene fu preparata distillando in una corrente di vapor acqueo il *timus capitatus*; il cimene fu separato dal timol per mezzo d'una soluzione concentrata di potassa caustica, e dopo essere stato distillato due volte sul sodio bolliva fra due gradi ed alla stessa temperatura di quello dall'essenza di cumino. Abbiamo trovato:

	Peso corretto	Peso specifico	Volume
a 0°	gr.7,3989	0,86542	1,00000
a 100°	» 6,7214	0,78429	1,10345

risultati notevolmente differenti da quelli forniti dal cimene di altre provenienze. Del resto sulla purezza di questo cimene non assumiamo nessuna responsabilità.

Se si confrontano i risultati avuti col cimene dall'alcool cuminico e col cimene dalla canfora trattata con persolfuro di fosforo, si vede subito che questi cimeni, i più puri di tutti, per riguardo alla densità alle diverse temperature in cui abbiamo sperimentato si possono ritenere identici. Anche i loro punti d'ebollizione sono

Digitized by Google

quasi coincidenti: infatti l'uno bolle a 177°,25 e l'altro a 176,°55.

Abbiamo fatto le medie dei dati avuti con questi due cimeni e da esse medie abbiamo dedotti i pesi specifici alle solite temperature: i risultati sono già esposti a p. 562, insieme con quelli che si calcolarono mediante le due relazioni:

$$p_0-p_t=at+bt^2$$
$$p_t-p_{100}=a_1(100-t)+b_1(100-t)^2.$$

Se ora prendiamo le medie dei valori calcolati con queste due formole si ottiene:

Temperatura	*Peso specifico*
0°	0,872225
25°	0,852569
50°	0,832525
75°	0,812093
100°	0,791273

i quali valori sono esprimibili esattamente mediante la relazione:

$$p_t=p_0-0,00077848.t-0,0000003104.t^2;$$

ma siccome per le temperature 25° e 75° i valori calcolati con questa formola differiscono ancora di due unità nella 4ª decimale dalle medie dei valori osservati, così abbiamo preferito esprimere il peso specifico mediante la relazione:

$$(3) \qquad p_t=p_0-a't-b't^2-c't^3.$$

E procedendo nello stesso modo seguito per determinare a e b, abbiamo trovato:

$$a'=\frac{10265S_1-7200S_2+1171S_3}{62100}$$

$$b'=-\frac{2885S_1-213,84S_2+36S_3}{62100}$$

$$c'=\frac{1,8786S_1-1,44S_2+0,248S_3}{62100}$$

Digitized by Google

nelle quali s'intende:

$$S_1=\pi_1+2\pi_2+3\pi_3+4\pi_4$$

$$S_2=\pi_1+4\pi_2+9\pi_3+16\pi_4$$

$$S_3=\pi_1+8\pi_2+27\pi_3+64\pi_4.$$

Nel nostro caso si ha:

$$a'= \quad 0,000794826$$
$$b'=-0,00000016124$$
$$c'= \quad 0,0000000031453$$

epperò:

$$p_t=p_0-0,000794826.t+0,00000016124.t^2-0,0000000031453.t_3$$

I pesi specifici calcolati con questa formola differiscono tutt'alpiù di due unità nella 6ª decimale da quelli osservati, come qui si vede:

	Peso specifico *osservato*	*calcolato*
a 0°	0,872257	0,872257
25°	0,852439	0,852438
50°	0,832524	0,832526
75°	0,812226	0,812225
100°	0,791241	0,791241

Da questi valori calcolati del peso specifico deducemmo il volume del cimene a 25°, 50°, ecc. usando la relazione:

$$v_t= p_0$$

ndi calcolammo i coefficienti α' β' γ' della

$$v_t=v_0+\alpha' t+\beta' t^2+\gamma' t^3$$

precisamente con formole analoghe a quelle che danno a′ b′ e c′, ed abbiamo trovato:

Digitized by Google

$\alpha'=0,000912097$
$\beta'=0,00000057037$
$\gamma'=0,00000000547277;$

perciò si ha:

$$v_t=v_0+0,000912097.t+0,00000057037.t^2+0,00000000547277.t^3$$

e

$$\lambda=0,000912097+0,00000114074.t+0,00000001641831.t^2$$

I volumi calcolati mediante α' β' γ' differiscono di meno di un'unità nella 5ª decimale da quelli dedotti dai pesi specifici e che qui indichiamo come osservati:

	Volume	
	osservato	*calcolato*
a 0°	1,000000	1,000000
25°	1,023250	1,023255
50°	1,047724	1,047716
75°	1,073910	1,073915
100°	1,102391	1,002389

La seguente tabella dà il peso specifico ed il volume del cimene calcolati mediante i coefficienti a′ b′ c′ α' β' γ' di 5 in 5 gradi fra 0° e 100°.

Temperatura	*Peso specifico*	*Volume*
0°	0,872257	1,000000
5	0,868286	1,004580
10	0,864322	1,009192
15	0,860360	1,013839
20	0,856400	1,018525
25	0,852438	1,023255
30	0,848477	1,028034
35	0,844501	1,032865
40	0,840521	1,037753
45	0,836530	1,042701
50	0,832526	1,047716
55	0,828506	1,052799
60	0,824469	1,058957

Digitized by Google

Temperatura	Peso specifico	Volume
65	0,820411	1,063193
70	0.816330	1,068511
75	0,812225	1,073915
80	0,808089	1,079411
85	0,803930	1.085002
90	0,799736	1,090693
95	0,795507	1,096487
100	0,791241	1,102389

Crediamo che la 4ª cifra decimale sia esatta e che anche la 5ª meriti un po' di fiducia.

Cumene

Il cumene fu ottenuto distillando l'acido cuminico con la calce, e fu purificato prima lavandolo con acqua e con potassa, indi distillandolo sul sodio. Col liquido così ottenuto abbiamo trovato:

	Peso corretto
a 0°	gr.7,5237
25°	7,3482
50°	7,1707
75°	6,9887
100°	6,8016

Con questi dati e procedendo nel solito modo abbiamo ottenuto i seguenti risultati:

	Peso specifico		Volume	
	osservato	calcolato	osservato	calcolato
a 0°	0,88002	0,88002	1,00000	1,00000
25°	0,85901	0,85902	1,02446	1,02445
50°	0,83776	0,83775	1,05044	1,05045
75°	0,81600	0,81601	1,07845	1,07844
100°	0,79365	0,79365	1,10883	1,10883

$a'=0,0008367$ $\qquad \alpha'=0,0009526$

$b'=0,0000000818$ $\qquad \beta'=0,0000009026$

$c'=0,000000001881$ $\qquad \gamma'=0,000000004546$

$$\lambda=0,0009526+0,0000018052.t+0,000000013638.t^2$$

Digitized by Google

In seguito abbiamo fatto bollire ancora il cumene con sodio, indi l'abbiamo distillato raccogliendo quel che passava a temperatura costante: questo ci servì per una seconda determinazione, la quale ci diede pesi specifici che differiscono di circa tre unità nella 4ª decimale e sempre in più da quelli della determinazione precedente. Ecco i risultati della 2ª determinazione:

	Peso corretto
a 0°	gr.7,52145
25°	7,3456
50°	7,1689
75°	6,9874
100°	6,7981

	Peso specifico		*Volume*	
	osservato	*calcolato*	*osservato*	*calcolato*
a 0°	0,87976	0,87976	1,00000	1,00000
25°	0,85870	0,85870	1,02451	1,02451
50°	0,83756	0.83755	1,05038	1,05038
75°	0,81585	0,81586	1,07833	1,07833
100°	0,79324	0,79324	1,10907	1,10907

$a' = 0,00084526$ $\qquad \alpha' = 0,00096302$

$b' = -0,0000002389$ $\qquad \beta' = 0,0000005109$

$c' = 0,000000004386$ $\qquad \gamma' = 0,000000007659$

$$\lambda = 0,00096302 + 0,0000010218.t + 0,000000022977.t^2.$$

BENZINA

Il peso specifico della benzina è già stato determinato da Kopp (Ann. Pogg. LXXII, p. 243), da Louguinine (Ann. Ch. Phys. IV, t. 11, p. 465) e da Adrieenz (Gazzetta Chim. Ital. t. III, p. 452). Ecco i risultati da essi ottenuti per le temperature 0° e 75°:

Peso specifico		*Volume*	*Osservatori*
a 0°	a 75°	a 75°	
0,89911	0,81826	1,09880	Kopp
0,8995	0,8181	1,0995	Louguinine
0,90023	0,81923	1,09898	Adrieenz

Digitized by Google

I valori da noi trovati concordano soddisfacentemente con quelli di Louguinine, se si eccettua la nostra determinazione a 75° che si eleva un po' più ed è precisamente la media tra i corrispondenti risultati di Kopp e di Adrieenz.

La nostra benzina era stata ottenuta come prodotto secondario nella preparazione dell'acetofenone, distillando il benzoato con l'acetato calcico: fu purificata lavandola con acqua e con soluzione di potassa e quindi distillandola replicate volte sul sodio. Bolliva a temperatura perfettamente costante.

Le sperienze si fecero con due porzioni raccolte successivamente in una stessa distillazione ed abbiamo trovato:

	Peso del liquido che riempie la boccetta		
	1ª porzione	2ª porzione	media
a 0°	gr.7,6898	7,6905	7,69015
15°	7,5578	7,5589	7,55835
25°	7,4699	7,4685	7,46920
50°	7,2472	7.2470	7,24710
75°	7,0164	7,0166	7,01650

Usando i dati dell' ultima colonna, cioè i valori medii trovati per le due porzioni, abbiamo ottenuto:

	Peso specifico	*Volume*
a 0°	0,899487	1,00000
15°	0,883573	1,01801
25°	0,872627	1,03078
50°	0,846170	1,06056
75°	0,818721	1,09865

Tenendo conto delle sole determinazioni a 0°, 25°, 50° e 75°, abbiamo determinato a′ b′ c′ α′ β′ γ′ che in questo caso, mancando la determinazione a 100°, risultano espressi come segue:

$$a' = \frac{409S_1 - 384S_2 + 83S_3}{900}$$

$$b' = -\frac{15,36S_1 - 15,12S_2 + 3,36S_3}{900}$$

$$c' = \frac{0,1328S_1 - 0,1344S_2 + 0,0304S_3}{900}$$

Digitized by Google

e similmente:

$$\alpha' = \frac{409\Sigma_1 - 384\Sigma_2 + 83\Sigma_3}{900}$$

$$\beta' = -\frac{15,36\Sigma_1 - 15,12\Sigma_2 + 3,36\Sigma_3}{900}$$

$$\gamma' = \frac{0,1328\Sigma_1 - 0,1344\Sigma_2 + 0,0304\Sigma_3}{900}$$

essendo:

$$S_1 = \pi_1 + 2\pi_2 + 3\pi_3$$
$$S_2 = \pi_1 + 4\pi_2 + 9\pi_3$$
ecc. ecc.

Abbiamo trovato i seguenti valori numerici:

$a' = 0,00110106$ $\quad\quad$ $\alpha' = 0,0013753$
$b' = -0,0000014384$ $\quad\quad$ $\beta' = -0,000008248$
$c' = 0,00000001488$ $\quad\quad$ $\gamma' = 0,000000099307$

coi quali abbiamo calcolato i pesi specifici ed i volumi contenuti nella seguente tabella:

	Peso speifico		*Volume*	
	osservato	*calcolato*	*osservato*	*calcolato*
a 0°	0,899487	0,899487	1,00000	1,00000
15°	0,883573	0,883244	1,01801	1,01911
25°	0,872627	0,872628	1,03078	1,03078
50°	0,846170	0,846170	1,06056	1,06056
75°	0,818721	0,818721	1,09865	1,09865

Come si vede i valori calcolati coincidono coi corrispondenti osservati, ad eccezione però di quelli a 15° che in verità presentano fra loro differenze troppo notevoli. Queste differenze non si debbono attribuire ad errore d' osservazione bensì ad un difetto che presentano le formole:

$$p_0 - p_t = a't + b't^2 + c't^3$$
$$\delta t = \alpha' t + \beta' t^2 + \gamma' t^3$$

Digitized by Google

che nel nostro caso hanno negative le costanti b′ β′. Infatti il coefficiente di dilatazione:

$$\lambda=\alpha'+2\beta' t+3\gamma' t^2$$

nel caso nostro diviene:

$$\lambda=0,0013753-0,000016496.t+0,000000297921.t^2$$

che evidentemente acquista un valore minimo pel valore di t che soddisfa alla relazione:

$$\frac{d\lambda}{dt}=-0,000016496+2t\times0,000000297921=0$$

cioè per

$$t=\frac{\beta'}{3\gamma'}=27^\circ,68.$$

È assai poco probabile che il coefficiente di dilatazione presenti questo andamento.

Sulla cristallizzazione del solfo in forme appartenenti al sistema trimetrico, col processo della fusione;

Prof. O. SILVESTRI.

Nei ricchi giacimenti di solfo della Sicilia mi è accaduto di osservare un fatto meritevole di essere registrato come nuovo e interessante per la storia fisica di questo importante corpo.

È noto come il solfo si presenta per la sua cristallizzazione *dimorfo* secondo che si ottiene in forme regolari e geometriche per via di *soluzione* sotto la influenza della temperatura ordinaria o anche più bassa, ovvero per via di *fusione* cioè facendolo passare allo stato liquido per mezzo del calore e poi facendolo lentamente raffreddare. Nel primo caso assume delle forme appartenenti al sistema trimetrico o ortorombico il cui tipo principale è

Digitized by Google

il rombottaedro; nel secondo i cristalli sono dei prismi obliqui del sistema monoclino. È noto pure che i cristalli prismatici monoclini mentre appena ottenuti sono trasparenti, assai tenaci e di un bel colore giallo, lasciati a sè a poco a poco si fanno opachi, prendono un colore giallo di cedro e divengono fragilissimi. Si disse che in tale stato esaminando al microscopio i loro frantumi vi si poterono scorgere con difficoltà delle faccette piane appartenenti forse al rombottaedro. Ma ciò non so che sia stato mai esattamente provato.

É frequente il caso nelle solfare della Sicilia che le gallerie sotterranee ove si scava il minerale vengano o fortuitamente o per malizia ad incendiarsi e quando ciò accade le miniere si abbandonano per alcuni anni giacchè l'incendio di una solfara una volta incominciato si propaga e dura per molto tempo o fino a tanto che le gallerie crollano e si ostruiscono, ovvero (come talvolta avviene se il minerale che racchiudono é molto ricco) quando una buona parte dello spazio incendiato rimane occupato dal solfo colato dalla fusione spontanea del minerale dovuto al calore dell'incedio. Al riaprirsi della miniera dopo che l' incendio ha cessato da lunga data, la prima cosa che si fa dagli operai minatori (piconieri) per rendere di nuovo praticabili le gallerie, è quella di scavare tutto il solfo raccolto e fuso in grande massa che è di un bel giallo cetrino e purissimo e la quantità che se ne estrae dopo l'incendio di qualche grande miniera spesso non è minore di 200 a 250 mila quintali metrici. Questa qualità di solfo che si osserva spesso fuori delle miniere si distingue dai Solfatai col nome di pezzame (1).

Nel visitare in compagnia del mio amico Dre S. Mottura Ingegniere delle miniere e autore della interessante memoria sui giacimenti di solfo della Sicilia (2) alcune solfare nell'interno della Sicilia mi accadde di osservare tra i materiali scavati e giacenti al di fuori in una grande miniera detta di *Grotta Calda* nel distretto di Caltanissetta una quantità notevole di questo solfo (pez-

(1) É singolare che mentre questo solfo è un genere purissimo il commercio lo rifiuta perchè (appunto per la sua perfetta qualità) non ha l' aspetto ordinario del solfo delle qualità maggiormente conosciute nel traffico e più o meno impure dette di *prima, seconda terza, vantaggiata* ecc. e che si ottengono con la fusione del minerale dette i calcaroni, e facendo colare e raffreddare l'olio di solfo in quelle forme alle quali si dà il nome di *balate*.

(2) Sebastiano Mottura — *Sulla formazione terziaria nella Zona solfifera della Sicilia*. Firenze 1871

zame) tolto recentemente da alcune gallerie che da qualche anno indietro avevano subito un' incendio. Nell' osservare questo solfo mi accorsi che in tutta la sua massa presentava una struttura grossolanamente cristallina con faccie di grandi cristalli la quale mi apparve subito differente a quella che assumere suole il solfo fuso nei nostri crogiuoli, fattone quindi un più attento esame giunsi facilmente a separarvi dei grossi cristalli del diametro longitudinale di 5 a 6 centimetri e trasversale di 3, aventi una forma decisamente *ottaedrica*. Studiati con cura tali cristalli vi potei distinguere la forma semplice dell'*ottaedro ortorombico* o *rombottaedro* e le modificazioni dovute ai prismi *brachidomo* e *macrodomo* e alla *base*, forme secondo il Miller espresse da 111, 101, 011, 010 e tutte corrispondenti à quelle che sogliono presentare i cristalli di solfo comunemente detto *nativo* ò di quello artificialmente cristallizzato con processi idrici. L'esame cristallografico e le misure goniometriche di tali cristalli (che chiamerò del solfo fuso) intraprese contemporaneamente su dei cristalli rombottaedrici di solfo nativo della stessa miniera di *Grotta calda* mi hanno condotto ai seguenti risultati.

Valori espressi dalla media di 6 misure goniometriche:

	cristalli del solfo fuso	*cristalli del solfo nativo*
Spigoli laterali del rombottaedro	143,46'	143,35'
Primi spigoli culminanti	106,50'	106,29'
Secondi spigoli culminanti	87,50'	86,95'
Spigoli tra la faccia dell'ottaedro e quella del brachidomo	132,30 *	132°,29'
Spigolo ottuso del brachidomo	124,35 *	124,24 (calcolato)

Sono dunque gli spigoli dei cristalli di cui è parola in grande accordo con i soliti cristalli di solfo nativo e le piccole differenze si devono attribuire alle difficoltà di misura esattissima che pre-

** Devo all'amicizia dell'illustre cristallografo dell'Università di Bonn, prof. G. von Rath queste due misure che egli fece dei cristalli da me avuti e con le quali ha confermato la mia asserzione sulla perfetta analogia cristallografica dei cristalli di solfo fuso, in paragone a quelli di solfo nativo. Penetrato della importanza di questo fatto egli ne fece recentemente una relazione alla Società Chimica sezione del « Niederrheinische Gesellschaft fuer Naturund Heilkunde » e ciò (come esso si esprime in una lettera a me diretta il 16 giugno 1872) « eccitò molto interesse nell'assemblea e specialmente nel presidente Kekulé »

Digitized by Google

sentano le superficii irregolarmente riflettenti delle facce di cristalli fusi e non al carattere della cristallizzazione.

Ho spinto il paragone tra le due specie di solfo cristallizzato anche alle altre proprietà e attitudini fisiche, peso specifico, calorico specifico, solubilità, fusibilità ecc. ed ho trovate quanto segue

Peso specifico alla temperatura di 26° *C.*

		media
solfo trimetrico fuso	I. = 2,0012 II. = 2,0085	= 2,00530 (1)
solfo trimetrico nativo	I. = 2,0022 II. = 2,0105	= 2,00630 (1)

Solubilità nel bisolfuro di carbonio

Pesi eguali di solfo nativo trimetrico e di solfo trimetrico fuso ambedue in polvere si sciolgono *facilmente contemporaneamente* e *completamente* in un volume eguale di bisolfuro di carbonio.

Fusibilità pel calore (2).

solfo trimetrico fuso	incomincia totale	124° C. 125,5
solfo trimetrico nativo	incomincia totale	124 C. 125

Solidificazione dopo la fusione

solfo trimetrico fuso	incomincia totale	100 C. 97
solfo trimetrico nativo	incomincia totale	99,5 C. (3) 96

(1) È noto che il peso specifico assegnato dagli autori al solfo nativo cristallizzato in ottaedri è di 2,072; mentre quello del solfo in cristalli prismatici monoclini ottenuti per fusione è di 1,98.

(2) L'ho determinato prendendo il solfo finamente polverizzato introducendolo in due tubi di vetro stretti e a pareti sottilissime immersi insieme ad un termometro nella parte superiore di un bagno ad olio nell'atto di essere inferiormente riscaldato. Le temperature sono quelle che ha segnato direttamente il termometro, senza correzioni.

(3) Queste cifre non sono esattamente corrispondenti a quelle di sopra: ma pure molto si avvicinano.

É singolare che questa grande approssimazione non l' ho raggiunto che alla 4ª fusione del solfo trimetrico nativo: nelle tre prime fusioni ho trovato la solidificazione molto più tarda giacchè ha avuto principio a 91,5 ed è stata totale a 88°.

Digitized by Google

Calorico specifico determinato col metodo di Regnault

Solfo trimetrico puro = 0,1786
» nativo = 0,1776 (1)

Salvo piccole differenze dovute alle cause di errore delle esperienze si può dunque ritenere come provato da quanto precede che nel processo di fusione spontanea di grandi quantità di solfo in conseguenza dell'incendio delle solfare si possa avere non solo del solfo cristallizzato in rombottaedri e nelle altre forme del sistema trimetrico, ma anche del solfo che oltre di ciò ha la proprietà di essere perfettamente puro e per tutti i caratteri (eccettuato quello della trasparenza) corrispondente al solfo che forma i cristalli nativi. La interpetrazione di questo fatto è certamente collegata alla considerazione della grande massa di solfo che in tali occasioni si raccoglie allo stato di fusione nelle gallerie sotterranee incendiate e all'influenza che spiegano le altre condizioni speciali di perfetta quiete e di lento raffreddamento, le quali forse permettono anche al solfo (analogamente a quello che accade per le soluzioni saline soprasature) di mantenere la sua liquidità ad una temperatura molto più bassa di quella alla quale ordinariamente si effettuia la sua solidificazione con struttura cristallina a prismi obliqui monoclini.

SOMMARIO DI GIORNALI

Journal fuer praktische Chemie

1873, t. VII, fasc. 4°.

G. Aarland — *Elettrolisi dell'acido citraconico e dell'acido mesaconico.* p. 145-146.

Le conclusioni di questo lavoro sono tali:

1. La corrente elettrica scinde d'itaconato di K in allilene e CO_2. L'allilene non è assorbito dalla soluzione di Ag, ma lo è completamente dal Br.

Nel residuo si trova acido acrilico ed acido mesaconico.

2. Il citraconato di K per l'azione della elettricità da CO_2 e allilene con un atomo di H sostituibile dai metalli; non che traccie di acido acrilico ed acido mesaconico.

3. Il mesaconato di K trattato nello stesso modo dà allilene, che è precipitato dalle saluzioni dell'Ag, e CO_2 (nella memoria è detto Koblensilber; ma certo deve leggersi Koblensaure).

L'allilene ottenuto dall'acido itaconico non è identico nè ha quello fin qui conseguito (preparato col propilene bromato), nè a quello ottenuto dagli acidi citraconico e mesaconico.

(1) Questa cifra è quella trovata da Regnault.

K. Haushofer — *Sopra la meccanica separazione dei corpi insieme cristallizzati,* p. 147-152.

L'A., credendo di poter giungere con l'analisi meccanica alla separazione di diverse sostanze cristallizzate insieme, sottoponeva alla *levigazione* diversi minerali complessi ridotti in polvere (p. es. siderite $FeCO_3 + MgCO_3$; dolomite; steflellite $Ca_3(PhO_4)_2 + CaFl_2 + + CaO_3C$ etc. ma ebbe a riconoscere che per la semplice azione meccanica dell'acqua non si giunge a separare i corpi isomorfi ed eteromorfi mescolati insieme.

Th. Petersen — *Sopra il Basalto e l'Idrotachilite di Rossodorf presso Darmstadt, 2ª comunicazione,* p. 153-158.

T. Morawski — *Sopra l'acido monocloritamalico,* p. 158 162.

L'A. ha preso ad investigare dell'azione dell'acido cloroso sopra l'acidc citraconico. Saturato con Na_2CO_3 l'acido itaconico (preparato col metodo di Wilm), fu sottoposto all'azione prolungata del Cl, insino a che il liquido non fu gialloverdastro. Aggiunto quindi dell'HCl, si distillò il liquido molto allungato passò piccola quantita di olio il cui vapore irritava fortemente le narici. Ciò che restò nella storta si seccò e si trattò con etere: evaporato l'etere restò un liquido acidissimo sciropposo, che ripreso con etere cristallizzò.

I cristalli furono purificati per mezzo dell'acqua; erano incolori e molto piccoli; distinguesi questo acido dall'acido monoclorocitramalico perchè coll' acetato baritico non dé precipitato cristallino: perciò e stato detto acido monocloritamalico. Esso si compone di :

	I	II	*Calcolato secondo la formola* $C_5H_7ClO_5$
C =	32,76	—	32,87
H =	3,94	—	3,84
Ch =	—	19,52	19,45
O =	—	—	43,84
			100,00

Il nuovo acido si scompone facilmente: saturato colla barite fino a neutralità presto il liquido diviene acido e formasi $BaCl_2$. Quindi difficile riesce ottenere i suoi sali. Per determinare la basicita l'A. ha dovuto ricorrere alla titolazione di soluzioni molto allungate con l'acqua di barite; egli spera ottenere resultati più concludenti preparando l'etere monocloritamalico.

E. Schulze — *Sulla composizione dell'untume della lana,* p. 163-178.

Al sunto che di queste memorie si trova a p. 335 e 336 di questo volume, aggiungiamo le seguenti notizie.

La parte dell'untume della lana, che non si compone di stearato di colesterina, oleato di colesterina e di stearato e oleato di un alcoole isomero delle colesterine, che egli chiama *isocolesterina* contiene in 100 parti 58,83 colesterina e isocolesterina, e 44,73 acido stearico ed oleico.

Schulze separa i due isomeri mercè la KHO, gli trasforma in benzoati e poi li separa per cristallizzazione: il benzoato di colesterina cristallizza prima in lamine; il benzoati di isocolesterina forma aghi sottili più solubile nell'etere dell'altro sale.

L'isocolesterina si separa dall'alcoole assoluto in forma di massa gelatinosa, o di fiocchi bianchi: dall'etere e dall'acetone cristallizza in aghi fini trasparenti, che dissercati diventano bianchi, lucenti, porosi.

La sua formola è $C_{26}H_{42}.OH$: si distingue dalle colesterina perchè col cloroformio, l'acido solforico e Fe_2Cl_6 non dà alcuna colorazione.

L'isocolesterina fonde tra 137 e 138°, che col raffreddamento acquista aspetto di materia vetrosa. Il benzoato $C_{26}H_{43}.O.C_7H_5O$ di questa alcoole cristallizza in aghi riuniti a ciuffetti e fonde tra 190°-191°: l'acetato è molto solubile nell'acqua, ma non

Digitized by Google

cristallizza: lo stearato fonde a 72° C. forma aghi cristallini, poco solubili nell'alcoole.

L'isocolesterina trattata con $PhCl_5$ dà un cloruro $C_{26}H_{43}Cl$ poco solubile nell'alcool, solubile nell'etere.

P. Petersen e F. Soxhlet—*Sopra la composizione della cartilagine del pesce cane*, p. 179 180.

La cartilagine di questo pesce tagliata in fette e messa a seccare si riempe di grossi cristalli cubici. Contiene 25,8 0/0 di materia secca, costituita da 8,03 sostanza organica, e 17,77 di sostanze minerali.

Allo stato secco contiene 4,80 0/0 di azoto: ossia in 100 di materia organica si trova 15,4 di azoto. È da notarsi che nelle ordinarie cartilagini Fromherz trovò 3,402 di cenere; mentre nella cartilagine del pesce cane, si è rinvenuta 68,69 di sostanze minerali. La cenere conteneva 94,24 di NaCl: cioè 100 p. di cartilagine fresca conteneva 16,09 di questo sale; il quale è combinato coi costituenti del tessuto, oppure nella sostanza cartilaginosa riesce da una forza attrattiva tale per, il liquido salato che lo bagna, superare la potenza diffusiva del sale stesso nei liquidi della carne circostante.

D. Ev. Meyer — *Sopra il gaz della sorgente di Inselbds (presso Poderborn) e l'uso del gaz stesso per inalazione*, p. 181-190.

R. Fresenius—*Analisi dell'acqua di Carls, quella del bagno Helmstedt*, p.191 199.

I. Seegen e I. Nowak — *Della determinazione dell'azoto negli albuminati*, p.200-213.

I Sigg. Seegen e Nowak hanno esperimentato di confronto la determinazione dell' azoto nelle sostanze proteiche isolando questo elemento allo stato gassoso, e separandolo allo stato di AzH_3 sulla calce sodata (come aggiunta di zucchero e senza).

Dagli accurati esperimenti è risultato:

1° Si ottiene sempre una quantità minore di azoto quando si valuta allo stato di AzH_3 per mezzo della calce sodata. Per la maggior parte delle sostanze albuminose la differenza è di 1,5 0/0 (cioè 10 p. 0/0 circa della Az totale): la maggior differenza trovata fu 3,5 0/0 per l'albumina; la minima 0,7 0/0 per la fibrina. Una considerevole quantità di azoto degli albuminoidi non è svolto allo stato di AzH_3 dalla calce sodata, mentre dall'CuO è ridotto allo stato di Az gassoso. Ciò certamente dipende dalla differente costituzione dei diversi corpi proteici, come resulta dalle esperienze di Nasse.

2. Se si aggiunge una quantità di zucchero eguale al decuplo del peso della sostanza da analizzarsi si ottiene anche colla calce sodata una quantità di azoto (allo stato di AzH_3), che si avvicina alla proporzione reale. Ma l' aggiunta dello zucchero rende la combustione più lunga (dura 4 o 5 ore), richiede temperatura più elevata, ed è più difficile.

3. Per determinare con ogni puntualità azoto dalle sostanze proteiche bisogna isolarlo allo stato gassoso per mezzo dell'CuO.

R. Schneider — *Sopra alcuni nuovi solfosali*, p. 214-227.

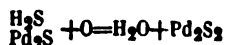
Solfopalladato di solfuro-potassico.

In una memoria precedente il sig. Schneider descriveva un solfosale $K_2S,Pd_2S\{PdS_2$, che presentava la singolare proprietà di reagire cogli acidi, in specie con HCl, senza svolgere apprezzabile quantità di H_2S. Deve ciò dipendere dalla sostituzione dell'H al K conforme l'equazione:

$$K_2S,Pd_2S\{PdS_2+H_2Cl_2=K_2Cl_2+H_2S,Pd_2S\{PdS_2$$

Secondo la teoria il residuo, dovrebbe essere 85,54 p. 0/0; mentre (seccato a 120°) è stato di 88,97. L'aumento proveniva dall' assorbimento dell'O: infatti scaldando il residuo secco a 300° in una corrente di CO_2 si sublima dello zolfo e si produce acido solforico con tracce di acqua: ciò che rimane è PdS.

$$\begin{matrix}H_2S\\Pd_2S\end{matrix}+O=H_2O+Pd_2S_2$$

Digitized by Google

L'acqua si elimina nella disseccazione: il residuo sembra costituito dalle combinazioni $\left.\begin{matrix} PdS \\ PdS \end{matrix}\right\} PdS_2$: disseccando a contatto dell'aria questo residuo il bisolfuro di palladio assorbe ossigeno e si forma acido solforico: scaldato fortemente si converte in PdS, il quale si presenta sotto l'aspetto di polvere cristallina nera, quasi inattaccabile dall'acqua regia, che fuso a temperatura elevata si converte in sotto solfuro e solfo libero.

Solfopalladiato di solfuro argentico. Trattando con soluzione di nitrato di argento (2 molecole) del solfopalladato potassico (1 molecola) sospeso nell'acqua, questo sale si converte in una sostanza cri-stallizzata in lamine grigie, e in argento metallico. Con soluzione ammoniacale di AgO_3Az non si riduce Ag, e le lamine grigie, sono esagonali e corrispondono alla formola $Ag_2S.Pd_2S.PdS_2$. Questo composto è appena attaccato dall'acqua regia bollente: coll'arrostimento dà Ag_2SO_4 e solfuro di palladio riscaldato fortemente in una corrente d'H si forma H_2S; e resta un miscuglio di Ag e Pd_2S.

Solfostannato tetraplatinoso. Fondendo 4 p. di stannato platinoso-stannoso $Pt_2Sn_6O_{10}$ con 8 p. di S e 6 p. di soda, si ottengono dei piccoli aghi neri privi di Na ed un po' di solfostannato platinoso-sodico, che si può separare per levigazione. Il composto cristallizzato in aghi neri è $(PtS)_4)SnS_2$: esso è inalterabile all'aria: arrostito si converte in Pt e stannato platinoso; è leggermente attaccato dall'acqua regia bollente.

Solfoplatinato tetraplatinoso. Se si fa fondere cloroplatinato d'ammonio, S e soda, si ottengono aghi fini neri; Vauquelin giudicò questa sostanza come PtS, ma, invece è $\overset{II}{PtS_4}\{\overset{IV}{PtS_2}$: si presenta in cristalli rombici dotati di lucentezza metallica, di color grigio d'acciaio. si ossida all'aria umida; colla calcinazione perde $1/_6$ del suo solfo, e resta PtS. L'acqua regia bollente, infine, l'attacca appena.

A. Kraft — *Comparazione dei metodi per determinare l'alcoole*, p. 228-247.

L'A. ha eseguito una serie di prova comparative sopra i più usati metodi che si abbiano per determinare l'alcoole nel vino.

Provò da prima il *vaporimetro* servendosi di apparato costruito da Geisler, e trovò che il vaporimetro può applicarsi alla precisa determinazione dell'alcoole nel vino, purchè gli si tolga avanti l'acido carbonico agitandolo con calce spenta. L'alcoometro costruito da Kappeller di Vienna secondo i suggerimenti del prof. Neubauer, può servire alla puntuale e sollecita determinazione dell'alcoole, senza che sia necessario trovare il peso specifico alla bilancia, a condizione che il liquido sia portato a 15° C. e che sia ben asciutta la parte dell'asta alcoometrica che emerge dal liquido distillato. Anzi l'alcoometro può essere sempre sostituito nella determinazione dell'alcoole. Bolling suggerì un metodo, che egli chiamò *saccarometrico*, consistente nel provare il liquido fermentato col saccarometro nel suo stato ordinario, indi nel ripetere la prova dopo avere fugato tutto l'alcoole col calore. L'A. riconobbe, come già aveva fatto prima Salomon, che questo processo è molto inesatto.

O. Bach — *Sulla solanina*, p. 248-251.

Bach ha estratto la solanina dai germogli delle patate (in primavera) precipitandola con l'AzH_3 dalla sua soluzione. Il precipitato era gelatinoso e non potè farsi cristallizzare che con ripetuti trattamenti alcoolici. La solanina cristallizzata, stando a quanto insegnano i libri dovrebbe sciogliersi nell'$AzHO_3$ concentrato senza colorire all'istante il liquido; e solo dopo qualche tempo dovrebbe manifestarsi una colorazione azzurra. L'A. non potè ottenere questa reazione. Invece trovò sensibilissima la reazione di Helwig, il quale trattando con H_2SO_4 allungato la solanina e la solanidina ottiene un liquido colorato in rossastro, che con l'aggiunta dell'alcoole diviene più manifesto.

Come è noto, seguendo il metodo di Stas nelle ricerche tossicologiche, due soli alcaloidi s'incontrano che l'etere non toglie alla soluzione alcalina, nè alla so-

Digitized by Google

luzione acida; e questi sono la solanina e la morfina. Ora Bach ha potuto verificare che morfina, anche in quantità rilevante non nuoce alla reazione di Helwig; quindi di questa possono trarre molto pra6tto i periti fiscali.

Gr. 0,12 di solanina basta per uccidere un coniglio: alcuni grandi quadrupedi (bestie bovine) sono morti avvelenati avendo mangiato delle patate germogliate. Lo stesso successe a tre persone in Ungheria.

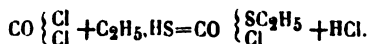
La solanina si trova solamente nella buccia del tubercolo: e là dove escono i germogli cuocendo le patate nell'acqua pura, come nell'acqua salata passano in soluzione tracce di alcaloide.

F. Salomon — *Eteri clorocarbonici solforati*, p. 252-258.

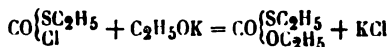
Si prevede l'esistenza di tre cloruri solforati seguenti;

$CO \left\{ \begin{matrix} SC_2H_5 \\ Cl \end{matrix} \right.$	$CS \left\{ \begin{matrix} O.C_2H_5 \\ Cl \end{matrix} \right.$	$CS \left\{ \begin{matrix} SC_2H_5 \\ Cl \end{matrix} \right.$
Cloruro Carbonil-solfoetilico	*Cloruro Carbosul-fossietilico*	*Cloruro carbosolfo nilsofoetilico*

La xantogenamide è $CS \left\{ \begin{matrix} O.C_2H_5 \\ AzH_2 \end{matrix} \right.$, e deriva dal secondo. L'A. ha ottenuto il primo facendo reagire il cloruro di carbonile col mercaptano per 24 ore:

$$CO \left\{ \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \right. + C_2H_5.HS = CO \left\{ \begin{matrix} SC_2H_5 \\ Cl \end{matrix} \right. + HCl.$$

Il nuovo corpo distilla a 136°; è incoloro, refrange molto la luce, fa lacrimare gli occhi, ricorda l'odore del mercaptano. Il suo peso specifico è 1,184 a 16°.

Sottoposto all'azione dell'alcoolato potassico dà origine al carbonilsolfoossidietilico:

$$CO \left\{ \begin{matrix} SC_2H_5 \\ Cl \end{matrix} \right. + C_2H_5OK = CO \left\{ \begin{matrix} SC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} \right. + KCl$$

Fatto reagire con mercaptano sodico si ottiene carbonilossidisolfoetilico, che bolle a 196°

L'AzH_3 secca trasforma il nuovo cloruro $CO \left\{ \begin{matrix} SC_2H_5 \\ Cl \end{matrix} \right.$ in carbonilsolfoetilamina $CO \left\{ \begin{matrix} SC_2H_5 \\ AzH_2 \end{matrix} \right.$ cristallizzato in tavole incolore, solubili in etere, insolubili nell'acqua.

La sostituzione dello zolfo all' ossigeno in questi composti induce una differenza di 40° circa (in più) nel punto d'ebollizione.

Berthelot — *Sopra i solforinati*, p. 258. V. i sunti del N. 7 del Bullettin de la Société Chimique de Paris.

H. Kolbe — *Osservazione sulla memoria precedente*, p. 266-268.

Kolbe non trova nulla di nuovo nè di vero nella memoria di Berthelot sopra, solfovinati; e formula il seguente bisticcio: *ciò che di nuovo essa contiene non è vero e quel che di vero presenta non è nuovo* (nur est das Neue nicht wahr, und das Wahre nicht neu). Nuova, ma non vera, è l'asserzione che i solfovinati contengono H_2O di cristallizzazione e non se ne trovino di quelli anidri; quindi è informato l'ammettere la spontanea scomposizione di tutti i solfovinati.

Digitized by Google

Berthelot crede avere conosciuto prima degli altri il modo col quale si comporta l'alcoole coll'H_2SO_4 a diverse temperature e a diverse proporzioni, come di avere trovato che i solfovinati leggermente alcalini sono più stabili.

Quest'ultimo fatto è già registrato nell'antico *Dizionario tedesco di chimica* (supplemento) e nel trattato di C. Gerhardt; e Kolbe lo apprese la prima volta nel 1844, quando era assistente di Bunsen, cui sembra debba attribuirsi.

Sull' azione che l' H_2SO_4 esercita sull' alcoole Millon pubblicò una memoria negli Annali di chimica e di Fisica di Parigi nel 1847 serie 3ª p. 227; memoria che venne riassunta da Gerhardt nel 1854 t. II, p. 292.

Kolbe, asserisce che se la memoria non portasse il nome di Berthelot, si direbbe un primo saggio di un giovane chimico poco esercitato « (die Erstluigsarbeit eines « unzübten und unerfahreuen jungen Chemikers zu halten (1).

E. Millon — *Scpra alcuni fenomeni di affinità chimica*, p. 269-272.

Questo giornale ha riprodotto la memoria di Millon sopra accenata, e che vide la luce nel 1847.

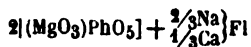
Franz v. Kobell — *Della Kjerulfina*, p. 272-275.

Questa nuova specie minerale trovasi a Baule in Norvegia.

Essa è rappresentata dalla formola $2[(MgO)_3PhO_5]+CaFl$ (antichi simboli): ma parte di Ca è sostituito da Na. La sua durezza è 4·5: il peso specifico 3·15: si sfalda in due direzioni, i piani delle quali sembra si taglino sotto un angolo quasi retto

F. v. Kobell — *Sulla Wagnerite*, p. 275 278.

La Wagnerite a cui si era attribuita la formola $MgFl+MgO_3.PhO_5$, secondo l'analisi chimica di nuovo istituita dall'A. deve essere rappresentata dalla seguente:

$$2[(MgO_3)PhO_5]+\left.\begin{matrix}2/_3Na\\1/_3Ca\end{matrix}\right\}Fl$$

H. Laspegresin Aachen — *Igrofilite*, p. 278-287.

Questo nuovo minerale appartiene al gruppo della pinite: proviene dalle roccie silicee che si trovano non lungi dalle miniere di carbone fossile presso Wettin. È sostanza scagliosa, grigia chiara, spesso giallognola: la durezza 2 — 2,5: il peso specifico a 18° C=2,670; al tatto è untuosa. A contatto dell' acqua si divide in piccole particelle che sono lamine microscopiche, che stanno facilmente sospese nell'acqua. Assorbe notevole quantità di vapore acquoso dall'atmosfera. Il minerale seccato all'aria perde gr. 1,852 0/0 di acqua quando è posto allato del cloruro di calcio: perde 3,805 0/0 di acqua (inclusa 1,852 ora sopra indicata, a 100° C; a 200° perde 4,369; a 306°, infine, 4,490 0/0. (continua)

Fausto Sestini.

(1) *Il Sig. Kolbe è padrone di trattare come crede i proprii colleghi, massime quegli non nazionali: ma conceda che gli si dica francamente che la critica scientifica deve andare sempre monda da ogni ben che menoma passione, e che tutte le volte che si trasandano i riguardi che la reputazione ed i meriti personali di uno scienziato richiedono, più perde quello che fa, che quello che riceve la critica. E poi diciamo la verità: quando Berthelot ha detto che i solfovinati tutti contengono acqua di cristallizzazione non ha poi sbagliato di molto; giacchè all'infuori del sale potassico e di quello di stronzio è difficile, trovarne un altro anidro.*

Ora chi autorizzava in seguito a questa piccolissima inesattezza il sig. Kolbe a sentenziare: « così grande inesperienza può appena supporsi in un membro dell' Accademia di Parigi » Andiamo, andiamo...in ogni caso modus in rebus! F. Sestini.

Digitized by Google

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin

Anno VI, 1873; t. VI, fasc. 13 a 14.

---

239. **V. v. Richter** — *Azione del formiato sodico sull'acido benzoico*, p. 876.

Fondendo insieme per piccole porzioni un miscuglio intimo di benzoato potassico e formiato calcico, si ottiene un miscuglio di acido tereftalico ed isoftalico (10 al 15 p. 0/0 dell'acido benzoico).

Questo fatto fa perdere il valore teoretico che da Meyer era stato attribuito alla trasformazione degli acidi solfo e bromobenzoico in isoftalico, per la fusione con la potassa.

240. **V. v. Richter** — *Sulle serie isomere dei derivati della benzina*, p. 879.

241. **F. Baumstark** — *Sopra un nuovo costituente dell'urina*, p. 883.

L'autore ha rinvenuto nell'urina una nuova sostanza cristallina. Per isolarla si mischia con un gran volume d'alcool assoluto dell'urina svaporata a bagno maria sino a consistenza sciroppposa, si filtra e dalla soluzione filtrata si distilla l'alcool; da questo residuo acidificato si elimina con l'etere l'acido ippurico, quindi si satura con ammoniaca e si precipita completamente con l'acetato basico di piombo; il filtrato dal precipitato piombico si tratta con H_2S e si svapora a consistenza sciropposa: dopo un certo tempo si depone all'aria dell'urea mischiata ad altri cristalli che rimangono indisciolti per un trattamento con alcool.

La nuova sostanza cristallizza dall'acqua bollente in prismi simili a quelli dell'acido ippurico; si fonde sopra 250°; scaldata sulle foglie di platino dà vapori densi di odore particolare; scaldata in un tubo chiuso dà una sost nza basica volatile dell'odore dell'etilammina. La sua composizione corrisponde alla formola $C_3H_8N_2O$; con gli acidi dà sali solubili; colle basi non dà composti.

Trattata con l'acido nitroso fornisce acido lattico dalla carne; scaldata con l'acqua di barite svolge metà del suo azoto sotto forma d'ammoniaca, e il resto probabilmente sotto forma d'etilammina.

L'autore per queste reazioni è condotto ad attribuire a questa sostanza la formola seguente:

$$NH_2.CO.C_2H_4.NH_2.$$

242. **J. Piccard** — *Sulla crisina ed i suoi derivati aloidi*, p. 884.

L'autore alcuni anni addietro aveva estratto dalle gemme del pioppo (*oculi populi* dei farmacisti) una sostanza colorante gialla, alla quale aveva assegnato il nome di *crisina* od *acido crisinico.* Avendo continuato queste esperienze ha ora trovato che la crisina si rinviene insieme ad una resina aromatica gialla nelle gemme di diverse varietà di *populus*, come p. es. *p. pyramidalis*, *p. nigra* e particolarmente nella specie dell'America del Nord detta *p. monolifera s. balsamifera*, le cui gemme fresche d'autunno o d'inverno ne contengono sino ad $^1/_{400}$ del peso loro.

Per estrarre la crisina si mischia l'estratto alcoolico di 100 p. di gemme fresche con 12 p. d'acetato piombico cristallizzato, alla temperatura di 70°; dopo un giorno si filtra, si tratta con H_2S e si distilla l'alcool.

Dopo il raffreddamento si scioglie la resina densa rimasta in poco alcool, e così si ottiene dopo alcuni giorni la maggior quantità della crisina sotto forma di un sale piombico giallo cristallino. Per purificarla si tratta prima con alcool assoluto, etere e solfuro di carbonio onde eliminare le sostanze grasse, le resine ed un poco di solfo; quindi con acqua bollente per togliere la salicina e la populina; poi si tratta con benzina bollente che scioglie una sostanza che l'autore chiama *tectocrisina*, ed infine si scalda a 275° per carbonizzare alcune impuzze.

Crisina. Allo stato puro si presenta in tavolette gialle, splendenti, che si fondono

Digitized by Google

a 275° senza scomporsi e si sublimano in fini aghi se scaldate a più alta temperatura.

Per sciogliersi nell'alcool ne richiede 50 p. all'ebollizione e 180 p. a freddo: nell'acido acetico bollente e l'anilina si scioglie mediocremente; nell'etere poco; nel solfuro di carbonio, petrolio, cloroformio e benzina è del tutto insolubile. Negli alcali acquosi si scioglie con colorito giallo intenso; per lunga ebollizione queste soluzioni si alterano. Gli acidi solforico e nitrico concentrati la sciolgono pure con colore giallo. La sua composizione corrisponde ad una delle formole:

$$C_{11}H_8O_3 \text{ o pure } C_{15}H_{10}O_4$$

Bibromocrisina. Si separa aggiungendo bromo ad una soluzione alcoolica di crisina sotto forma di aghi gialli agruppati, e corrisponde alla formola:

$$C_{15}H_8Br_2O.$$

Bijodocrisina. La reazione fra il jodio e la crisina in soluzione alcoolica è molto lenta ed incompeta; se però si aggiunge un poco di acido jodico allora la reazione è rapida ed elegante, e si forma bijodocrisina.

Clorocrisina. Si ottiene sotto forma di lunghi aghi facendo passare il cloro in una soluzione acetica calda di crisina.

Nitrocrisina. Si prepara sciogliendo la crisina nell'acido nitrico concentrato; può ottenersi in bei cristalli dall'acido acetico e l'anilina. Con l'ammoniaca forma un sale neutro ed uno basico. Corrisponde alla formola:

$$C_{15}H_8(NO_2)_2O_4$$

243. **J. Piccard** — *Sopra alcuni costituenti delle gemme di pioppo*, p. 890.

Nella preparazione della crisina l'autore ha ottenuto dalle gemme del pioppo altre tre sostanze.

1. *Olio etereo di pioppo*, si ottiene distillando le gemme in una corrente di vapor d'acqua, nel rapporto di 5 a 6 cc. per ogni chilogrammo: nella rettificazione distilla per la maggior parte fra 260 e 261°; il suo peso sp. alla temperatura ordinaria fu trovato = 0,9002. All'ossidazione si comporta come l'essenza di terebentina, e l'autore lo considera come un polimero di essa.

2. Abbandonando la soluzione acquoso-acetico che si ottiene nella preparazione della crisina dopo aver eliminato il piombo con H_2S e distillato l'alcool, si depone dopo alcuni giorni una sostanza bianca cristallina che ha tutte le proprietà di un miscuglio di *populina* e *salicina*.

3. Nella purificazione della crisina grezza l'autore ha isolato principalmente per la solubilità e la cristallizzabilità piccole quantità di un'altra sostanza, la quale sebbene rassomigli molto alla crisica pure ne differisce per i seguenti caratteri:

1) Invece di 265° essa si fonde a 130° cioè a 135° al di sotto: da ciò l'autore ha tratto per essa il nome di *tectocrisina*.

2) Essa è molto meno solubile nell'alcool della crisina.

3) Essa cristallizza da una tale soluzione in aghi molto lunghi e non in tavole come la crisina.

4) Sciogliesi molto facilmente nella benzina, ciò che permette di separarla dalla crisina.

5) Dalla soluzione della benzina si separa in grossi cristalli ben definiti, appartenenti al sistema monoclino, che furono misurate da Rigenbach.

6) La combustione della tectocrisina conduce approssimativamente alla formola $C_{16}H_{12}O_4$, e quella del suo prodotto bromurato alla formola $C_{16}H_{10}Br_2O_4$.

244. **C. Böttinger**—*Sull'azione del percloruro di fosforo sull'acido piruvico*, p. 893.

Digitized by Google

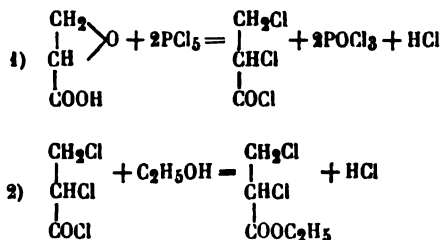
Come è noto Wichelhaus e Chimenko hanno studiato l'azione del percloruro di fosforo sull'acido piruvico, ottenendo però risultati differenti; secondo il primo infatti trattando il prodotto della reazione con acqua si rigenera solamente acido piruvico, mentre il secondo adoperando, invece dell'acqua, l'alcool ha ottenuto dell'etere dicloropropionico.

L'autore possedendo grandi quantità di acido piruvico completamente puro ha ripetuto queste esperienze.

Trattando con alcool il prodotto dell'azione di PCl_5 sull'acido piruvico ha osservato uno svolgimento abbondante di C_2H_5Cl e di CO_2; distillando quindi al bagno maria venne trasportato dell'etere acetico bollente a circa 70°. Il residuo rimasto nella storta fu distillato in una corrente di vapor d'acqua che trasporta un olio scolorito che è l'etere di Climenko·

L'autore spiega la reazione con le seguenti equazioni:

$$1)\quad \begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ COOH \end{matrix} \!\!> O + 2PCl_5 = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ COCl \end{matrix} + 2POCl_3 + HCl$$

$$2)\quad \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ COCl \end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CHCl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + HCl$$

Sopra un nuovo acido dall'acido piruvico. Scaldando dell'acido piruvico neutralizzato parzialmente con acqua di barite a 130° in tubi chiusi, si ottiene insieme ad abbondantissimo svolgimento gassoso, una sostanza cristallina, la quale è un nuovo acido fusibile a 143° e della composizione:

$$C_9H_{10}O_4$$

Quest'acido sembra stare coll'acido uvitinico nelle stesse relazioni dell'idroftalico collo ftalico, e si potreabe spiegare la sua formazione dall'acido piruvico, con la seguente equazione:

$$4(C_3H_4O_3)=C_{12}H_{16}O_{12}=C_9H_{10}O_4+C_2H_2O_4+CO_2+2H_2O.$$

245. A. Theegarten — *Studj sui cloroderivati dell'acetone,* p. 897.

Secondo Kriwaksin e Bischoff nell'azione del cloro sull'acetone si forma solamente monocloroacetone. Mentre Glutz e Fittig e Mülder hanno indicato le condizioni per potere anche ottenere il dicloroacetone.

L'autore ha ripetuto queste esperienze e può confermare i risultati di Fittig, Glutz e Fittig, e Mülder. Il prodotto bollente a 118-120° ha la composizione del dicloroacetone; si combina col bisolfito sodico; ed ha a 0° la densità di 1,326.

Secondo l'autore però questo composto può solamente ottenersi adoperando acetone secco.

246. K. Birnbaum — *Sull'igroscopicità del fosfato monocalcico,* p. 898.

L'autore aveva precedentemente mostrato *(Zeitschrift fuer chemie* 1871, p. 137) che il fosfato calcico umido abbandonato in presenza dell'acqua sotto una campana cresceva di peso e dopo poche settimane si liquefaceva.

Ciò era in contraddizione con l'osservazione di Erlemmeyer che il fosfato monocalcico non fosse igroscopio, per lo che Erlemmeyer ripetendo le sue esperienze

Digitized by Google

trovava che realmente il fosfato calcico in un'atmosfera satura d'umidità cresceva di peso, ma che però ritornava a perdere l'acqua quando veniva abbandonato all'aria.

L'autore ha ripreso lo esame di questo fenomeno. Egli ha preso gr. 1,339 di fosfato monocalcico puro e disseccato su l'acido solforico (contenente il 56,4 p. % di P_2O_5) e dopo averlo abbandonato all'aria trovò che dopo una settimana il suo peso era fra gr. 1,478 e gr. 1504; quindi abbandonato in presenza dell'acqua dopo tre giorni il suo peso era aumentato sino a gr. 1,876; però lasciato all'aria il suo peso dopo tre giorni ritornò di gr. 1,501. Questo fatto conferma le esperienze di Erlenmeyer, e da queste e da altre esperienze si deduce che la quantità d'acqua che contengono i fosfati e dipendente dall'umidità atmosferica, in modo che in essi il minimo in acido fosforico corrisponde al massimo dell'umidità atmosferica; cosa che ha un interesse per i fosfati e soprafosfati commerciali.

247. **M. Nencki e W. Leppert** — *Azione dell'anidride acetica sul solfocianato ammonico,* p. 902.

Gli autori speravano di ottenere il solfocianato d'acetile per la seguente equazione:

$$\left.\begin{matrix}CN\\NH_4\end{matrix}\right\}S+(C_2H_3O)_2O=\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S+C_3H_3O.ONH_4.$$

Però la reazione va in altro senso e si forma invece l'etere monoacetilico dell'acido persulfocianico, cioè il composto:

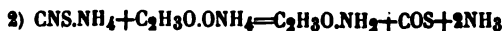
$$C_2H.(C_2H_3O)N_2S_3,$$

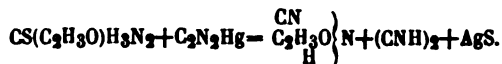
il quale cristallizza pel raffreddamento della sua soluzione alcoolica calda in aghi gialli; la sua soluzione precipita con quasi tutte le soluzioni metalliche; il composto ramico ha la composizione:

$$[(C_2HC_2H_3ON_2S_3)Cu]+CuO$$

La reazione per la quale si forma questo etere può esprimersi con molta probabilità nel modo seguente:

$$1)\quad 3(CNS.NH_4)+2(C_2H_3O)_2O=C_2HC_2H_3ON_2S_3+C_2H_3O.ONH_4+C_2H_3O.NH_2+CNH$$

$$2)\quad CNS.NH_4+C_2H_3O.ONH_4=C_2H_3O.NH_2+COS+2NH_3$$

L'etere acetilico dell'acido persolfocianico scaldato a b. m. con acido acetico diluito e limatura di ferro si trasforma in *acetilsolfurea* $CS(C_2H_3O)H_3N_2$; essa si fonde a 165° e trattata con cianuro mercurico dà *acetilciandmide* per la equazione qui appresso:

$$CS(C_2H_3O)H_3N_2+C_2N_2Hg=\left.\begin{matrix}CN\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N+(CNH)_2+AgS.$$

248. **Plascuda e Th. Zincke** — *Studj sul benziltoluene,* p. 906.

Dopo che van Dorp ebbe trasformato il benziltoluene in antracene, Merz e Kollarits mostravano che ossidando il tolilfenilacetone si formava dell'acido benzoilossibenzoico di Zincke, e scaldandolo con calce dell'acido toluico 1,4; onde deducevano che l'acido benzoilossibenzoico e il benziltoluene appartenevano alla serie para.

Dall'altra parte ultimamente van Dorp e Merz mostravano che dei due isomeri tolilfenilacetoni, scaldati con ossido piombico, il liquido dava antrachinone ed antracene, mentre il solido (1,4) corrispondente all'acido benzoilossibenzoico non for-

Digitized by Google

niva alcuno di questi prodotti. Da ciò si deduce che non è il benziltoluene che sta in relazione con l'antracene, ma bensì un altro idrocarburo, forse un isomero.

Le ulteriori esperienze degli autori hanno infatti mostrato che il benziltoluene prodotto per l'azione del cloruro di benzile e il toluene con lo zinco è un miscuglio di due isomeri, e fornisce per l'ossidazione insieme all'acido benzoilbenzoico un altro acido isomero, il quale può separarsi perchè ha il suo sale baritico solubile nell'acqua, e perciò aggiungendo cloruro baritico al miscuglio dei due acidi sciolti in ammoniaca, non viene precipitato e resta in soluzione.

L'acido β benzoilbenzoico cristallizza dall'acqua in cui è più solubile di quello α, in piccoli aghi che aggregandosi formano cristalli prismatici; disseccato sull'acido solforico contiene 2 mol. d'acqua, che perde a 100°; l'acido idrato si fonde a 85-87° quello anidro a 127-128°.

I sali di questo nuovo acido sembrano più solubili di quelli del suo isomero; il suo etere etilico si presenta in cristalli appartenenti al sistema rombico e fusibile a 58°; l'isomero corrispondente si fonde a 52° e appartiene al sistema monoclino.

Gli autori sono anche riusciti a separare i due tolilfenilacetoni che si producono all'ossidazione del miscuglio degli idrocarburi.

Queste esperienze non lasciano più alcun dubbio che il benziltoluene è almeno il miscuglio di due isomeri; quali però di essi fornisca l'antracene non può ancora dirsi con certezza.

249. **G. A. Barbaglia** — *Studj sull'aldeide e sull'alcool isobutilico commerciali e puri*, p. 910.

L'autore ha trovato che il prodotto da lui precedentemente ottenuto per l'azione del cloro sull'aldeide isobutilica era monocloroacetone, proveniente non dall'aldeide isobutitica ma dall'acetone che si trovava in grande quantità dal prodotto fornitogli dalla fabbrica di Kalhbaum.

L'autore ha pure provato a questa occasione che l'acetone non poteva provenire dall'ossidazione dell'alcool isobutilico, il quale non ne fornisce affatto.

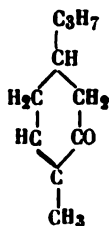
250. **A. Oppenheim** — *Sull'essenza di limone*, p. 915.

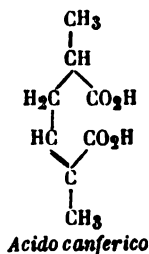
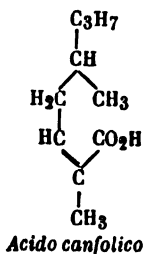
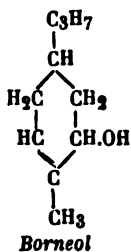
L'autore, ha trovato, come il Kekulè che ossidando il cimene dal terpene, si forma acido paratoluico. Lo stesso ha pure trovato col cimene dall'essenza di limone.

251. **F. Tiemann** — *Metodi per l'analisi dell'acqua*, p. 918.

252. **A. Kekulé** — *Sopra alcuni corpi del gruppo della canfora. Costituzione della canfora*, p. 929.

L'autore dopo avere richiamato le formole di struttura date per la canfora da Hlasiwetz (Gazz. chim. t. I, p. 119) da V. Meyer (id. t. I, p. 119) e da Kachler, crede che tutte le considerazioni sulle trasformazioni della canfora conducono a rappresentarne la struttura con la formola seguente:

```
        C3H7
        |
        CH
       /  \
   H2C    CH2
    |      |
   HC     CO
      \  /
       C
       |
       CH3
```

e conseguentemente si avrebbe pel borneol, l'acido canfolico e l'acido canferico:

C_3H_7	C_3H_7	CH_3
CH	CH	CH
H_2C CH_2	H_2C CH_3	H_2C CO_2H
HC CH.OH	HC CO_2H	HC CO_2H
C	C	C
CH_3	CH_3	CH_3
Borneol	*Acido canfolico*	*Acido canferico*

253. **A. Fleischer e A. Kekulé** — *Ossicimene dalla canfora,* p. 934.

Claus nel 1842 *(Journal fuer praktische Chemie,* XXV, 264) per l'azione del jodio sulla canfora ottenne insieme ad altri prodotti una sostanza solubile negli alcali di odore simile al creosoto. Gli autori hanno ripetuto queste esperienze scaldando della canfora in un apparecchio a ricadere con 1/5 circa del suo peso di jodio, quindi fu distillato sino a 170°, il residuo della distillazione trattato con soda, agitato con etere e quindi la soluzione sodica trattata con HCl; si separa così una sostanza oleosa bollente a 231-232°, che non si solidifice a — 25° ed ha la composizione del timol. Trattata col solfuro di fosforo dà del cimene bollente a 174°-175° che fornisce all'ossidazioae dell'acido toluico, e del tiotimol di Flesch. Il timol qui ottenuto è quindi identico a quello che si ottiene dal cimene della canfora.

254. **Fr. Landolph** — *Derivati del cimene,* p. 936.

L'autore ha studiato i prodotti nitrati del cimene dalla canfora.

Per preparare il mononitrocimene si aggiunge il cimene alla temperatura di 40-50° all'acido nitrico del p. sp. di 1,4: quindi si lava il prodotto con carbonato sodico e acqua e quindi si distilla in una corrente di vapore.

L'*αmononitrocimene* forma un liquido giallo chiaro della densità di 1,0385 a 18°; non è volatile senza scomposizione. Insieme a questo nitrocimene si forma un suo isomero che rimane come residuo nella distillazione col vapor d'acqua, e che dall'alcool può ottenersi in cristalli fusibili a 124°,5.

Il mononitrocimene liquido dà all'ossidazione un acido mononitrotoluico diverso dall'ordinario.

L'autore ha pure fatto qualche esperienza sul cimene dall'essenza di Ptychotis; esso distillato sul sodio bolle a 174-176° e produce all'ossidazione acido toluico e tereftalico; trattato con l'acido nitrico del p. sp. di 1,5 fornisce un binitrocimene liquido, una piccola quantità di un corpo fondente a 178-180° (forse un trinitro derivato) e un acido nitrotoluico fusibile a 183,6-184°,5.

255. **F. Fittica** — *Sulla identità del cimene dalla canfora, dell'essenza di Ptychotis e dal timol, e sopra un secondo tiocimene,* p. 938.

Carstenjen da alcuni anni aveva ottenuto dal timol un idrocarburo $C_{13}H_{14}$ bollente a 174-175°, il timo-cimene. L'autore lo ha preparato in considerevole quantità per l'azione del solfuro di fosforo sul timol, e ha esaminato il suo comportamento col bromo e l'acido nitrico.

Per ciò che concerne i tre cimeni che l'autore ha esaminato (dalla confora, dal-dall'essenza di ptychotis e dal timol), riguardo all' ossidazione è noto da lungo tempo che quello della canfora fornisce acido toluico, per quello dall'essenza di ptychotis lo ha mostrato recentemente Landolph e pel timo-cimol l'autore ha pure ottenuto acido paratoluico e tereftalico. Ossidati con acido nitrico concentrato forniscono tutti tre acido mononitrotoluico.

Digitized by Google

Anche per ciò che concerne i nitroderivati l'autore ha ottenuto con tutti tre i cimeni gli stessi risultati ottenuti da Landolph col cimene dalla canfora.

L'autore ha pure esaminato i solfacidi; come è noto il sale baritico dall'acido solfocimeno dall'essenza di cumino contiene $3H_2O$ (Delalande) come quello dal cimene della canfora (Fittig, Köbrich e Jlke). L'autore dal cimene dall'essenza di ptyochitis e da quello del timol ha ottenuto un solfacido il cui sale baritico contiene $2H_2O$ (1).

Nell'azione del pentasolfuro di fosforo sul timol l'autore ha ottenuto un composto dell'odore del mercaptan bollente a 133-135° e dalla composizione $C_{10}H_{14}S$ del tiocimol isomero con quello ottenuto da Flesch e da Rodeburg.

256. **A. Kekulé** — *Sull'azione del percloruro di fosforo sull'acido fenolparasolforico*, p. 943.

L'autore ha fatto reagire, insieme a D. Gibertini, del fenolparasolfato potassico col percloruro di fosforo. Si forma del cloruro di tionile e dell'ossicloruro di fosforo, bollenti sotto 120°; dalle porzioni bollenti a più alta temperatura si ricava l'olio precedentemente indicato bollente a 265-267°, e dai prodotti intermedi scomposti con acqua molto biclorobenzina mentre rimane in soluzione insieme agli acidi fosforico e cloridrico dell'acido monoclorofeno fosforico.

La biclorobenzina bolliva a 173-174° e si fondeva a 53-54°; è quindi identica alla biclorobenzina ordinaria.

L'analisi del liquido bollente a 265° conduce alla formola:

$$C_6H_4Cl_3PO_2=POCl_2.O(C_6H_4Cl)$$

e corrisponde perciò al cloruro etilfosforico ottenuto da Wichelhaus.

L'acido clorofenilfosforico si ottiene difficilmente puro; esso trattato col percloruro di fosforo dà ossicloruro insieme al cloruro or ora cennato e a molta biclorobenzina; il cloruro clorofenilfosforico è anch' esso ulteriormente attaccato scaldandolo lungo tempo con PCl_5 e dà ossicloruro di fosforo e biclorobenzina.

Scaldando l'acido clorofenolfosforico con acqua si forma clorofenol, bollente a 217° e fusibile a 88 89° e quindi identico a quello ordinario.

257. **C. Liebermann e A. Dittler** — *Sopra gli α e i β derivati isomeri della naftalina*, p. 945.

258. **C. Liebermann** — *Sulla scomposizione della rosanilina con l'acqua*, p. 951.

L'autore aveva precedentemente mostrato (Gazz. chim. t. II. p. 124) che scaldando la rosalinina con l'acqua a 240° l'azoto suo si va successivamente eliminando sotto forma d'ammoniaca; è ora riuscito ad ottenere allo stato puro la sostanza non azotata che si forma in questa trasformazione. Operando in digestori di rame bisogna scaldare a 270°; poi si fa bollire con vapor d'acqua che trasporta il fenol che si produce; quindi si tratta con acqua bollente, la quale pel raffreddamento lascia deporre la nuova sostanza mischiata ad altre sostanze azotate; trattando con acido cloridrico queste si sciolgono, e la nuova sostanza si cristallizza poi dall'acqua bollente; essa si presenta in fogliuzze scolorite; si fonde a 200°. Contiene circa il 73 p. % di carbonio ed un poco più del 5 d'idrogeno. Scaldata con anidride acetica a 160° forma un derivato acetilico, che cristallizza dall'acqua in aghi fusibili a 156°.

Col percloruro di fosforo a 170° produce un composto che cristallizza in laminette fusibili a 137° e che corrisponde alla composizione $C_{20}H_{15}Cl_3O_2$.

259. **B. Kade** — *Sull'acido dibenzildisolforico*, p. 953.

(1) *Esperienze da me fatte mostrano che il sale baritico del cimene dall' essenza di terebentina pel quale Riban aveva pure provato* $2H_2O$, *ne contiene invece 3 mol.*

E. Paternò.

Digitized by Google

Il dibenzile si scioglie nell'acido solforico concentrato producendo calore, e quindi pel raffreddamento si rapprende tutto in una massa, che assorbe l'umidità per formare cristalli di un idrato. Per avere i sali di quest' acido, dietro l' osservazione di Fittig sulla insolubilità di quello baritico, l' autore ha neutralizzato l' acido grezzo con carbonato potassico e lo ha fatto cristallizzare; si ottiene così del *dibenzildisolfato potassico*:

$$C_{14}H_{12}(SO_3K)_2+2H_2O$$

in belle foglie splendenti. Si forma inoltre una piccola quantità di un sale meno solubile che è *dibenziltetrasolfato potassico*:

$$C_{14}H_{10}(SO_3K)_4+3H_2O.$$

L'autore non ha confermato l'insolubilità di sali di piombo e di bario; i quali sono anzi mediocremente solubili nell'acqua bollente; il primo cristallizza con H_2O, il secondo con $1/_2H_2O$.

L'acido libero ottenuto scomponendo il sale piombico con H_2S, cristallizza in aghi o in grosse foglie e contiene $5H_2O$.

260. L. Henry—*Sul dipropargile*, p. 955.

L'autore ha fatto un esame più attento di questo composto, che si forma come è noto dal tetrabromuro di diallile; quando quest' ultimo si distilla con un grande eccesso di soda o di potassa, distilla del diallile bibromurato mischiato al dipropargile.

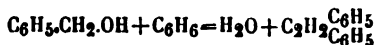
Il *diallile bibromurato* $\begin{matrix} C_3H_4Br \\ | \\ C_3H_4Br \end{matrix}$ è un liquido scolorito che bolle a 205-210° ed ha il peso sp. di 1,656: esso si combina col bromo per fornire un essabromuro $C_6H_8Br_6$.

Il dipropargile si ottiene dal bromuro accennato facendolo bollire con la potassa alcoolica concentrata. Forma un liquido mobile e scolorito che bolle a 82-85°; si combina con esplosione al bromo; il suo composto ramico corrisponde alla composizione $C_6H_4Cu_2+2H_2O$ se disseccato sull' acido solforico, però perde l'acqua a 96-100°. Anche il composto argentico ha una composizione analoga.

261. O. Meister—*Corrispondenza di Zurigo del 9 Luglio 1873*: p. 963.

V. Meyer e C. Wurster—*Sintesi del difenilmetane.*

Gli autori hanno ottenuto il difenilmetane col processo di Bäyer mischiando benzina, con alcool benzoico ed acido solforico, per la equazione seguente:

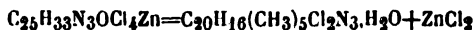
$$C_6H_5.CH_2.OH+C_6H_6=H_2O+C_2H_2{}^{C_6H_5}_{C_6H_5}$$

Meyer e Wurster hanno inoltre esaminato l'azione del nitrato d' argento sopra il joduro d'etilene, il clorojoduro d'etilene, e sull'acido jodoacetico ecc. ecc. senza ottenere i risultati sperati. Pel clorojoduro d'etilene trovarono il punto di ebollizione a 137-138°, e per il *clorocarbonato metilico* quello di 66,5-67°,5. Inoltre hanno fatto reagire il joduro di etile sul solfocianato d'argento, ed hanno così ottenuto il *solfocianato* etilico ordinario, bollente a 146°.

Meyer fa pure osservare a proposito della recente nota di Gal sull' azione del joduro d'allile sul potassio-nitroetane ch'egli non ha ancora terminato le sue ricerche sui nitroderivati della serie grassa.

H. Appenzeller ha esaminato un *verde di metilanilina* solubile in acqua che

Digitized by Google

si prepara nella fabbrica di Bindschedler e Busch in Basilea e che è ben cristallizzato; l'analisi condusse alla formola:

$$C_{25}H_{33}N_3OCl_4Zn = C_{20}H_{16}(CH_3)_5Cl_2N_3.H_2O + ZnCl_2$$

V. Merz e Grucarevic hanno continuato le loro ricerche sull'azione dei cloruri degli acidi aromatici sugli idrocarburi.

α Naftilfenilacetone si forma facendo agire la naftalina col cloruro di benzoile insieme ad un poco di βnaftilfenilacetone.

Colla naftalina ed il cloruro αnaftoico si forma lo stesso acetone, che si produce dalla naftalina e l'acido αnaftolico, ed anche per l'azione del mercurodinaftile col cloruro βnaftolico.

Il cloruro βnaftoilico colla naftalina dà un miscuglio fusibile in parte a 125° ed in parte a 164°.

W. Weith ha fatto reagire delle amidi cogli alcoolati nella speranza di ottenere delle amine; ma non ha ottenuto il risultato sperato.

Weith ha fatto pure alcune ricerche sulle solfouree aromatiche.

262. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 15 giugno 1873*, p. 967.

263. **R. Gerst** — *Corrispondenza di Londra del 12 luglio 1873*, p. 972.

O. Reynolds: *Sulla condensazione di un miscuglio di aria e vapore sulle superficie fredde.*

W. F. Donkin: *Sulla sintesi diretta dell'ammoniaca.* Facendo attraversare la corrente fornita da un apparato d'induzione di Siemens per un miscuglio di 3 vol. d'idrogeno e 1 di azoto, si forma dell'ammoniaca riconoscibile con l'acido cloridrico.

Stearn e Lee: *Azione della pressione sugli spettri dei gas.* L'autore crede che le variazioni negli spettri dei gas osservate da Plücker, Hittorf, Frankland e Lockyer non dipendano esclusivamente dalla differenza della pressione.

N. Lockyer ha disegnato gli spettri dei composti aloidi di diversi elementi e delle leghe.

Ross ha compito delle lunghe ricerche sopra la *Jeypoorit* nuovo solfoarseniato. L'analisi gli ha dato; ossido di cobalto 82, ossido di antimonio 7, ossido d'arsenico 6, solfo 5.

Armstrong e Field hanno studiato i derivati del cresol dal catrame del carbon fossile.

Gladstone e Tribe descrivono la preparazione degli elementi rame zinco.

264. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 975.

265. *Titoli dei lavori pubblicati nei recenti giornali di chimica* (6-20 giugno) p. 978.

266. **A. Borodin** — *Sopra alcuni nuovi derivati del valeral*, p. 982.

L'autore nella seduta del 4 maggio 1872 della Società chimica di Pietroburgo aveva accennato che per l'azione della potassa solida sul valeral e l'enantol a 0°, si formavano dei polimeri, che sono simili all'aldol di Wurtz.

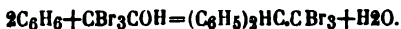
Essi sono dei liquidi vischiosi e scoloriti che per lo scaldamento si trasformano, perdendo acqua, nei corrispondenti prodotti di condensazione. Il polimero del valeral dà un aldeide $C_{10}H_{18}O$ e un corpo neutro $C_{20}H_{38}O_3$; il polimero dell'enantol e prodotti corrispondenti $C_{14}H_{26}O$ e $C_{28}H_{54}O_3$.

Il polimero del valeral, come l'aldol, col tempo subisce una modificazione deponendo a poco a poco dei cristalli; però questo non avviene col prodotto puro nemmeno dopo 3 anni, ma bensì col prodotto lasciato in contatto ad una soluzione diluita di carbonato sodico: in queste condizioni dopo 4 a 5 mesi si ottenne dall'8 al 10 per % della sostanza in cristalli. Questa sostanza cristallizza dall'alcool in bei prismi incolori quadrati; a 65° cominciano a rammollirsi e a 70° si fondono completamente; l'analisi conduce alla formola $C_{20}H_{42}O_5$, per lo che possono considerarsi come un idrato $(C_{10}H_{20}O_2)_2H_2O$ del polimoro del valeral.

Digitized by Google

267. **G. Goldschmiedt**—*Sopra i composti del cloral e del bromal con la benzina*, p. 985.

Difeniltribromoetane. Si ottiene per l'azione dell'acido solforico sopra un miscuglio di due molecole di benzina ed una di bromal, per la reazione seguente:

$$2C_6H_6+CBr_3COH=(C_6H_5)_2HC.CBr_3+H_2O.$$

Si fonde a 89°; si scioglie facilmente nell'etere, il cloroformio ecc; scaldato si scompone perdendo HCl. Hintze ne ha determinato la forma cristallina.

Difeniltricloroetane. Già ottenuto da Bäyer!

Difenilbromoetilene. Si ottiene per l'azione della potassa alcoolica sul composto bromurato precedente; cristallizza in lunghi aghi fusibili a 83° e bolle con leggiera scomposizione sopra 300°; non si combina col bromo.

Difenildicloroetilene. Già Baeyer aveva indicato la formazione di questo composto per l' azione della potassa alcoolica sul difeniltricloroetane; esso si produce ancora per la sola distillazione secca. Si presenta in prismi o in aghi ed è volatile senza scomposizione.

Azione dell' acido jodidrico sul difeniltribromoetane. Scaldando per più ore a 170° con HJ e fosforo, si ottiene una sostanza che separata dal fosforo per mezzo dell'etere, si presenta in cristalli monoclini fusibili a 80°, che hanno una composizione molto prossima a quella del difenildibromoetane. Scaldando invece a 210° si ottengono dei prodotti liquidi della composizione intermedia fra $C_{14}H_{11}Br$ e $C_{14}H_{14}$.

Azione dell'amalgama di sodio sul difeniltribromoetane. Per l'azione dell'amalgama di sodio su questo composto in soluzione alcoolica, o sul corrispondente composto clorurato, si ottiene un liquido trasparente che bolle a 267°.

Azione della limatura di zinco sul difeniltricloroetane. Si forma dello stilbene.

268. **L. P. Liechti e B. Kempe**—*Sopra i cloruri del molibdeno*, p. 991.

Per l'azione del cloro secco privo di aria sul metallo privo di ossigeno si ottiene il pentacloruro nero $MoCl_5$ (precedentemente considerato come tetracloruro), il quale ridotto con l'idrogeno a temperatura bassa (250°), fornisce il tricloruro $MoCl_3$ rosso e difficilmente volatile. Questo scaldato nell'acido carbonico puro si scinde secondo l'equazione:

$$Mo_2Cl_6=MoCl_2+MoCl_4$$

in dicloruro giallo che resta e in tetracloruro bruno che si sublima.

Di questi quattro cloruri il solo pentacloruro è nettamente cristallino e fusibile e volatile senza scomposizione.

Il di ed il tricloruro alla temperatura ordinaria non sono alterati dall'aria e sono insolubili nell' acqua; il tetra ed il pentacloruro al contrario sono alterabilissimi in presenza dell'ossigeno e particolarmente dell' umidità. Il dicloruro è pure insolubile nell'acido nitrico, dove tutti gli altri si sciolgono.

269. **A. Michaelis e O. Schifferdecker**—*Sulla esistenza e la dissociazione del tetracloruro di solfo.* p. 993.

270. **A. Michaelis ed O. Schifferdecker**—*Sul tetracloruro ossisolforico;* p. 996.

Millon aveva trovato e Carius ha confermato che per l' azione del cloro umido sopra il cloruro di solfo saturo di cloro, si formano cristalli bianchi, corrispondenti alla composizinne $S_2O_2Cl_4$. Gli autori hanno ottenuto questo composto in quantità teoretica per l' azione del tetracloruro di zolfo sul cloruro idrossisolforilico, per la equazione seguente:

$$SCl_4+SO_2.Cl.OH=SO_2.Cl-O-SCl_3+HCl$$

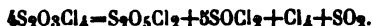
Digitized by Google

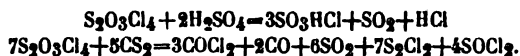
Per preparare il cloruro idrossisolforilico hanno fatto gocciolare del tricloruro di fosforo sopra l'acido solforico nel quale passava una corrente di cloro.

Il tetracloruro ossisolforico è una massa bianca cristallina di un odore caratteristico molto pungente. Con l'acqua fredda si scompone secondo l'equazione:

$$S_2O_3Cl_4+4H_2O=SO_4H_2+SO_3H_2+4HCl.$$

Con l'acqua alla temperatura ordinaria si deposita pure zolfo e in quantità tanto maggiore quanto più l'acqua è calda. Si fonde a 57° svolgendo cloro ed acido solforoso; il liquido che rimane si solidifica pel raffreddamento solo in parte ed è costituito per la maggior parte di cloruro di tionile e di cloruro pirosolforico;

$$4S_2O_3Cl_4=S_2O_5Cl_2+5SOCl_2+Cl_4+SO_2.$$

Accenneremo infine che questo composto conservato anche in tubi chiusi subisce una modificazione trasformandosi in un liquido giallo. Con l'acido solforico ed il solfuro di carbonio origina le reazioni indicate dalle equazioni seguenti:

$$S_2O_3Cl_4+2H_2SO_4=3SO_3HCl+SO_2+HCl$$
$$7S_2O_3Cl_4+5CS_2=3COCl_2+2CO+6SO_2+7S_2Cl_2+4SOCl_2.$$

271. **A. Michaelis e G. Koethe** — *Sopra l'azione del solfito sodico e dell'acido solforoso sopra il joduro di piombo;* p. 999.

S. Zinno aveva indicato che per l'azione del jodio sul solfito sodico si formava un jodosolfito sodico $J_2SO_2(ONa)_2$ per addizione diretta.

Gli autori hanno ripetuto queste esperienze, ottenendo risultati negativi. Essi hanno inoltre trovato che il joduro piombico dal solfito sodico è completamente trasformato in solfito piombico e joduro sodico.

272. **A. Mitscherlick**—*Diretta determinazione degli elementi di composti del carbonico per mezzo d'una combustione;* p. 1000.

L'autore aveva precedentemente indicato un metodo di determinare l'ossigeno e l'idrogeno nei composti organici per mezzo della combustione col cloro: in seguito adoperando invece del cloro il cloruro platinico era riuscito a determinare contemporaneamente anche il carbonio. Ora è riuscito a trovare un metodo, che non presenta maggiori difficoltà di quello con l'ossido di rame, e col quale si può con una sola combustione determinare oltre al carbonio, l'idrogeno e l'ossigeno anche il cloro, bromo, jodio, solfo, fosforo e probabilmente l'azoto con esattezza.

Per ciò conseguire si brucia la sostanza con ossido mercurico. Alla temperatura alla qualle l'ossido mercurico è scomposto si formano acqua, anidride carbonica e mercurio; pesando l'anidride carbonica e l'acqua si ha il carbonio e l'idrogeno; pesando il mercurio si ottiene la quantità di ossigeno adoperata alla combustione, dalla quale sottraendo quella contenuta nell'acqua e nel CO_2 si ottiene quella della sostanza. Se nella sostanza è contenuto cloro, bromo o jodio essi si cambinano col mercurio libero e si possono determinare pesandoli: il solfo e il fosforo sono trasformati in solfato o fosfato mercurio, dalla cui quantità possono quindi calcolarsi.

Per maggiori dettagli rimandiamo alla memoria originale, anch' essa un poco ristretta.

273. **C. Engler.**—*Sull'anilido-acetonitrile;* p. 1003.

Si ottiene questo scomposto per l'azione dell'anilina sull'acetonitrile clorurato.

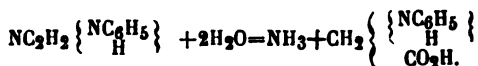
Il *monocloroacetonitrile* adoperato in queste esperienze fu ottenuto trattando con anidride fosforica la monocloroacetamide, e le sue proprietà coincidono passibilmente con quelle assegnategli da Bisschopinck (Gazz. chim., t. III, p. 511).

Digitized by Google

L' *anilido acetonitrile* forma un olio giallo, insolubile nell'acqua e negli acidi diluiti, e solubili nell'alcool, l'etere e gli acidi concentrati.

Il cloridrato forma una massa bianca cristallina; i composti cogli acidi solforico, nitrico ed ossalico non cristallizzano.

Scaldando questa base con la potassa si svolge ammoniaca e si forma con molta probabilità della fenilglicocolla, secondo la seguente equazione:

$$NC_2H_2\left\{\begin{matrix}NC_6H_5\\H\end{matrix}\right\} + 2H_2O = NH_3 + CH_2\left\{\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}NC_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\\CO_2H.\end{matrix}\right.$$

274. A. Emmerling e C. Engler—*Notizia sui prodotti di riduzione dell'acetofenone con l'amalgama di sodio;* p. 1003.

Il composto descritto da T. D. Barry come alcool etilbenzolico secondario è secondo gli autori il pinakone dell'acetofenone, che ne differisce da 1 solo atomo d'idrogeno, fatta astrazione dal peso molecolare doppio. Trattato col parcloruro di fosforo fornisce un cloruro probabilmente identico a quello che si otterrebbe dall'alcool acetofenolico: $C_6H_5.\overset{CH}{\underset{Cl}{}}.CH_3$.

L'alcool benzoetilico secondario $C_6H_5C\overset{H}{\underset{OH}{}}CH_3$ si forma insieme al pinakone nell'azione dell'amalgama di sodio sulla soluzione alcoolico-acquosa dell'acetofenone, e costituisce un liquido di odore disaggraddevole, che bolle a 202-203° ed ha il p. sp. di 1.013.

275. T. D. Barry—*Sul propiofenone,* p. 1006.

L'autore ha ottenuto il propiofenone (acetone etilfenilico) distillando un miscuglio di benzoato e proprionato calcico.

Il punto di ebollizione fu trovato a 208-210° (Kalle, 210°; Popoff, 208°-212°); è insolubile nell'acqua e non si combina ai bisolfiti.

Per l'azione dell'acido nitrico fumante forma due nitroprodotti; uno solido, cristallizzato in piccoli prismi fusibili a 100°, l'altro sciropposo; il primo ridotto con lo stagno e l'acido cloridrico fornisce un amido composto sciropposo, che forma con l'acido cloridrico un sale molto solubile e cristallizzabile.

Trattando questo acetone con amalgama di sodio, in soluzione alcoolica diluita, si produce l'alcool benzolpropilico:

$$C_6H_5C\overset{H}{\underset{OH}{}}CH_2CH_3,$$

liquido che bolle a 210-211°.

276. Limpricht—*Sull'acido solfoortotoluidinico*; p. 1008.

Scaldando della pseudotoluidina con acido solforico fumante si formano due solfacidi isomeri, dei quali uno poco solubile nell'acqua si ottiene ben cristallizzato e l'altro solubilissimo si ottiene dalle acque madri svaporate a consistenza sciropposa. Per ora è stato esaminato il primo solamente. Esso cristallizza in tavole rombiche o prismi, contenenti 1 mol. d'acqua; il suo *sale potassico* in cristalli splendenti contenenti $1/2H_2O$; il *sale sodico* cristallizza con H_2O in aghi sottili; il *sale baritico* contiene $3H_2O$ ed è in prismi esagonali, come il *sale piombico* che contiene $1\ 1/2H_2O$; *sale d'argento* si presenta in fogliuzze bianche poco solubili.

Aggiungendo bromo ad una soluzione acquosa di questo acido si precipita della *tribromotoluidina* fusibile a 112° e resta in soluzione un *acido bromurato* $C_7H_6Br_2NSO_3H,H_2O$, il quale cristallizza in aghi bianchi e perde l'acqua a 120; il suo sale *baritico* contiene $4H_2O$, quello di *piombo* $3H_2O$.

Per l'azione dell'acido nitroso sull'acido solfoortoluidinico si forma il corrispon-

Digitized by Google

dente *diazocomposto* $C_7H_6N_2SO_3$, dal quale furono ottenuti coi noti processi gli *acidi solfotoluenico*, *solfobromotoluenico e solfocresolico.*

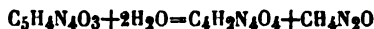
Il primo non si ottiene cristallizzato, però fu preparato il corrispondente cloruro dal quale si ottiene un amide fusibile a 148°

Nemmeno il secondo fu ottenuto cristallizzato; però l'autore ottenne un sale baritico con $3H_2O$ ed una amide fusibile a 156-157°.

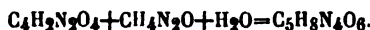
L' ultimo infine si presenta in cristalli deliquescenti.

277. **E. Mulder**—*Sopra i corpi derivati dall'acido urico;* p. 1010.

Dialurato d' urea. L' acido urico con l' acido nitrico diluito dà acido dialurico ed urea:

$$C_5H_4N_4O_3+2H_2O=C_4H_2N_4O_4+CH_4N_2O$$

L' autore ha creduto importante di esaminare il dialurato d' urea; per prepararlo sciolse l' acido dialurico nell' acqua calda e vi aggiunse una soluzione di tre parti d'urea; si separa così un corpo cristallizzato in istelle, che disseccato sull' acido solforico ha la composizione del dialurato d'urea. Esso è poco solubile nell'acqua, sebbene più del dialurato ammonico; la sua soluzione acquosa ha reazione acida e dà una bella colorizione bleu col cloruro ferrico e l'ammoniaca; scaldato a 160° perde acqua fe si colora in rosso.

Acido urossanico ed acido alluranico. L'autore nella speranza di ottenere l'acido urossanico per la seguente reazione:

$$C_4H_2N_2O_4+CH_4N_2O+H_2O=C_5H_8N_4O_6.$$

ece reagire l'allossana con l' urea, però ottenne un composto diverso che chiama *acido alluranico;* del quale ha preparato ed analizzato i sali di argento e di bario; esso corrisponde alla formola $C_5H_6N_4O_5$ e si forma per associazione degli elementi dell'urea e dell'allossana.

Alloxana argentica. Aggiungendo ad 1 p. di alloxana in soluzione acquosa p. 2,5 di nitrato argentico e quindi ammonica sino a reazione leggermente alcalina, si forma un precipitato che dopo disseccazione corrisponde alla formola $C_4Ag_2N_2O_4$; sospeso nell'acqua e scomposto con H_2S la soluzione filtrata gode delle reazioni dell'alloxantina.

Riduzione dell'alloxana e dell'acido parabanico con l'acido jodidrico. Alla temperatura ordinaria si produce la reazione dell'alloxantina, al b. m. quella dell'acido dialurico. L'acido parabanico dà acido ossalico.

Ossidazione dell' acido micomelico. Ossidato con l' acido nitrico fornisce un corpo cristallino che non è, nè allossana, nè acido parabanico.

Reazione dell'alloxantina e dell'acido dialurico. L' alloxantina col cloruro ferrico e l'ammoniaca dà una bella colorazione azzurra; l'acido dialurico produce la stessa reazione perchè col cloruro ferrico dà in principio all'olloxantina.

278. **E Mulder** — *Azione dell'ammoniaca sulla bromacetilurea,* p. 1015.

279. **E. Mulder** — *Sull'urea argentica,* p. 1019.

Questo composto fu ottenuto precipitando con soda una soluzione di nitrato argentico e d'urea: disseccato fuori il contatto della luce il precipitato che così si forma corrisponde alla composizione:

$$CO.2NHAg$$

Per lo scaldamento non esplode ma svolge ammoniaca; con l' acqua calda rigenera dell'uria.

$$CO.2NHAg+H_2O=CO.2NH_2+Ag_2O.$$

Digitized by Google

280. A. Faust — *Sul comportamento del monoclorofenol bollente a 218° per la fusione con la potassa,* p. 1022.

Petersen e Baehr-Predari hanno ottenuto dell'idrochinone nella reazione cennata, d'onde Petersen ha dedotto una particolare teoria pei chinoni (Gazz. chim. t. III, p. 445.

Siccome la formazione dell'idrochinone da questo clorofenol è molto sorprendente così l'autore ha ripetuto le esperienze di Petersen e Baehr-Predari ed è venuto al risultato che la formazione dell'idrochinone da loro osservata deve attribuirsi ad un errore; si forma invece resorcina.

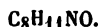
281. A. Ladenburg e E. Demole—*Sul cloridrato d'etilene;* p. 1023

Scaldando 1. p. di cloridrato d'etilene con 1 1/2 p. d'anidride acetica, si ottiene un liquido bollente a 143-145, che è dell'acetocloridrina:

$$C_2H_4(OC_2H_3O)Cl.$$

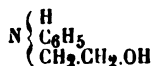
282. E. Demole—*Sull'ossietenanilina;* p. 1024.

Ladenburg aveva indicato (Gazz. chim. t. III p. 208) che scaldando l'ossido d'etilene con l'acido paramidobenzoico si formava acido ossietenparamidobenzoico, il quale scaldato a 210° perdeva anidride carbonica e forniva una base il cui solfato aveva la composizione $(C_2H_4OC_6H_7N)_2H_2SO_4$. L'autore ha ripreso questo studio ed ha cercato di preparare direttamente questa base per la combinazione dell'ossido d'etilene con l'anilina. A questo scopo ha aggiuto la quantità corrispondente di anilina o dell'ossido di etilene contenuto in un tubo ben raffreddato ed ha chiuso il tubo alla lampada; dopo averlo abbandonato per 6 o 7 giorni alla temperatura ordinaria ed avere scaldato per qualche ora a 50°, aprì il tubo e sottopose il prodotto alla distillazione frazionata: dopo che passa un poco di anilina potè così raccogliersi una sostanza bollente a 279-282° della composizione:

$$C_8H_{11}NO.$$

Questa basa è meno fluida dell'anilina; preparata da recente è scolorita; è pochissimo solubile nell'acqua, l'alcool e l'etere; nel cloroformio si scioglie facilmente; a 0° ha il p. sp. di 1,110; il suo *cloroplatinato* forma bei cristalli rosso bruno che corrispondono alla formola:

$$(C_2H_4OC_6H_7NHCl)_2PtCl_4$$

Secondo il suo modo di formazione bisogna attribuire a questa base la seguente struttura:

$$N\left\{\begin{array}{l}H\\C_6H_5\\CH_2.CH_2.OH\end{array}\right.$$

283. O. Jacobsen — *Esame della bile umana;* p. 1026.

Costituiva un liquido limpido neutro di color bruno giallo verdastro e della densità a 17°,5 di 1.0105 a 1,0107.

Digitized by Google

L'analisi della sua cenere ha dato

	In cento parti della cenere	*In cento parti della bile disseccata*
KCl	3,39	1,276
NaCl	65,16	24,508
CO_3Na_2	11,11	4,180
PO_4Na_3	15,90	5,984
$(PO_4)_2Ca_3$	4,44	1,672
	100,00	37,620

Inoltre furono rinvenute nella cenere piccole quantità di ferro, silice, magnesia e rame.

Per le materie organiche si ha che l'etere scioglie 3.14 p. % del residuo disseccato della bile e che questa parte sciolta contiene:

Colesterina	2,49
Grassi non saponificabili con un poco d'oleato sodico	6,44
Lecitina	0,21
	3,24

Le sostanze organiche insolubili nell'etere e nell'alcool costituiscono il 10 p. del residuo e sono formate di:

Glicocolato sodico	4,8
Palmitato e stearato sodico	6,4

284. A. Ladenburg—*Sull'acido silico-acetico ed i suoi eteri;* p. 1029.

L'autore per ottenere l'etere ortosilicoacetico ha fatto reagire l'etere silicico con zincometile e sodio. Per preparare lo zinco metile ha rinvenuto il seguente processo molto semplice:

Si scalda al b. m. ed in un apparecchio a ricadere un miscuglio di joduro di metile e limatura di zinco, un poco di amalgama di sodio all' 1 p. c. ed alcune gocce d'etere acetico: per aumentare la pressione interna, si congiunge l' estremità aperta del refrigerante con un tubo che pesca nel mercurio per circa 40 c. m: Dopo 36 ore di scaldamento il contenuto del pallone si solidifica quasi tutto; non resta allora che a distillare al bagno ad olio e rettificare quindi a fuoco nudo; si ottiene così quasi la quantità teoretica di zincometile, bollente a 47°.

L'azione dello zinco metile e del sodio sull'etere silicico si fa in tubi chiusi scaldando primo a 120° e quindi successivamente sino a 300° ed aprendo però i tubi di ora in ora: distillando il prodotto della reazione si ottiene un liquido bollente da 145 a 151° della composizione

$$Si\,CH_3(OC_2H_5)_3.$$

Questo liquido, *etere ortosilicoacetico*, ha a 0° il p. sp. di 0,9283; non si scioglie nell'acqua, ma si scompone lentamente in sua presenza; scomposto con l'acido jodidrico dà sostanza solida, insolubile, la cui analisi conduce alla formola dell'acido silicoacetico:

$$Si\,CH_3O_2H.$$

285. M. Mueller—*Sull' acido ossietensolfonico e l' acido ossimetansolfonico;* p. 1031.

Digitized by Google

Dopo che Magnus ebbe scoperto l'acido isetionico molti hanno tentato inutilmente di preparare il corrispondente della serie metilica. L'autore è però riuscito ad ottenere questo isomero dell'acido metilsolforico, distillando dell'anidride solforica sopra dell'acido metilsolforico diluito con acido solforico concentrato e ben raffreddato; diluendo quindi con acqua, trattando con carbonato piombico, precipitando con H_2S il filtrato e neutralizzando con carbonato potassico; l' autore ha esaminato del nuovo acido oltre al sale potassico, quello di bario e d'ammoniaca.

Se si satura con anidride solforica dell'alcool metilico puro, allora la reazione è molto energica e si ottiene finalmente un sale potassico della composizione:

$$\begin{array}{l} H \\ COH \\ SO_2OK \\ SO_2OK \end{array}$$

osia corrispondente all'acido *ossimetandisolforico*.

286. **F. Tiemann** — *Metodi per l'analisi dell'acqua*, p. 1034.

287. **C. Mylius e E. Mylius** — *Sulla composizione della cascarillina*, p. 1051.

La *Cortex Cascarillae* contiene una sostanza cristallizzata che fu detta da Duval *cascarillina*; una sostanza simile estrasse Tuson dal *Ricinus communis* e disse *ricinina*. Gli autori hanno determinato la composizione della prima ed hanno ottenuto risultati che conducono alla formola $C_6H_9O_2$. La cascarillina cristallizzata dall'alcool forma aghi microscopici bianchi, fusibili a 205° e non volatili : è poco solubile nell'acqua, lo spirito e il cloroformio, ma si scioglie bene nell'etere e nell' alcool bollente: essa è una sostanza neutra, mentre la ricinina è una base caratteristica.

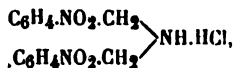
288. **E. Mylius** — *Sopra un prodotto d'ossidazione della cariofillina*, p. 1053.

Questa sostanza è stata esaminata da molti chimici e viene rappresenta dalla formola $C_{10}H_{16}O$, che ne fa un isomero della canfora; però secondo l'autore questa formola dovrebbe probabilmente raddoppiarsi.

La coriofillina ossidata con l' acido nitrico fornisce un acido che si presenta in fiochi bianchi e che può aversi cristallizzato solamente sciogliendolo nell' acido nitrico fumante: la sua composizione corrisponde alla formola $C_{20}H_{32}O_6$. L'autore chiama quest'*acido cariofillinico*; egli ne ha esaminato i sali *sodico* : $C_{20}H_{36}Na_2O_6$, *urgentico*: $C_{20}H_{30}Ag_2O_6$ e *baritico*: $C_{20}H_{30}BaO_6+1\ 1/_2H_2O$.

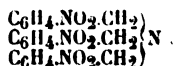
289. **J. Strakosch** — *Nitro e amidobenzilamide*, p. 1066.

Trattando il cloruro di nitrobenzile ottenuto per l'azione dell'acido nitrico fumante raffreddato a — 10° sul cloruro di benzile, con ammoniaca alcoolica non si forma la nitrobenzilammina, migliori risultati si ottengono con l'ammoniaca acquosa, si produce allora del *cloridrato di nitrobenzilammina secondaria*:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4.NO_2.CH_2 \\ C_6H_4NO_2.CH_2 \end{array}\right> NH.HCl,$$

il quale si presenta in prismi splendenti, poco solubili nell'acqua calda e l' alcool e fusibili a 212°; col $PtCl_4$ forma un *cloroplatinato* in piccoli aghi gialli, e quasi insolubile nell'acqua calda e l'alcool.

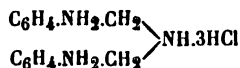
La *base libera* si presenta in grosse lamine giallastre, solubili nell' alcool bollente ed insolubili nell'alcool e l'etere; si fonde a 93° e pare che sia volatile senza scomposizione. Nella reazione cennata oltre alla nitrobenzilamina secondaria si forma un'altra sostanza insolubile nell'acido cloridrico, la quale cristallizzata dalla nitrobenzina e dall'acido acetico corrisponde alla composizione della *nitrobenzilamina terziaria:*

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4.NO_2.CH_2 \\ C_6H_4.NO_2.CH_2 \\ C_6H_4.NO_2.CH_2 \end{array}\right\} N\ .$$

Digitized by Google

Essa cristallizza in aghi bianchi splendenti pochissimo solubili nell'alcool bollente e si fonde a 163°.

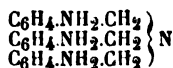
Insieme ai due corpi cennati si forma pure in quantità piccolissima un isomero della nitrobenzilamina secondaria, fusibile a 173°, che bisogna attribuire alla esistenza di un isomero corrispondente nel cloruro di nitrobenzile.

Amidobenzilamina secondaria. Si ottiene riducendo con stagno la soluzione cloridrica della nitrobase; il suo *cloridrato* cristallizzato dall'acido cloridrico caldo ha la composizione:

$$\begin{matrix} C_6H_4.NH_2.CH_2 \\ C_6H_4.NH_2.CH_2 \end{matrix} \!\!>\! NH.3HCl$$

e forma fogliuzze bianche splendenti: il *cloroplatinato* si presenta in aghi giallo rossi, solubili nell'acqua bollente ed insolubili nell'alcool.

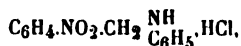
La *base libera* è costituita da aghi o fogliuzze solubili a caldo nell'acqua, l'alcool e l'etere e fusibile a 106°.

Amidobenzilamina terziaria. Si forma difficilmente, poichè sovente durante la riduzione si scinde in amidobenzilammina secondaria e toluidina. Facendo agire stagno e HCl nella nitrobenzilamina terziaria sino a che entri in soluzione, precipitando subito lo stagno con H_2S, si ottiene un cloridrato dal quale la soda mette in libertà l' *amidobenzilammina terziaria:*

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4.NH_2.CH_2 \\ C_6H_4.NH_2.CH_2 \\ C_6H_4.NH_2.CH_2 \end{matrix}\right\} N$$

Essa cristallizza in ottaedri solubili nell'alcool caldo e l'etere e fusibili a 136°.

Se nella preparazione cennata si continua l'opinione dello stagno e l'HCl per un'ora ancora allora ha luogo la scomposizione indicata.

Nitrobenzilfenilamina. Si ottiene per l'azione dell'anilina sul cloruro di nitrobenzile. Il suo cloridrato corrisponde alla formola:

$$C_6H_4.NO_2.CH_2\,N{}^{H}_{C_6H_5}.HCl,$$

e forma fogliuzze bianche splendenti solubili nell'alcool assoluto e l'acido cloridrico bollente, e scomponibili dall'acqua nella base libera ed HCl. La base libera cristallizza in aghi color d'oro, fusibili a 68° e solubili nell'alcool caldo, l' etere e la benzina.

Amidobenzilfenilamina. Si ottiene trattando con stagno e HCl il composto precedentemente; il suo cloridrato:

$$C_6H_4.NH_2.CH_2.N{}^{H}_{C_6H_5}.2HCl$$

cristallizza in aghi facilmente solubilili nell'acqua e l'alcool. La base libera si fonde a 88°.

290. **G. A. Barbaglia** — *Sopra un polimero dell'aldeide isobutilica,* p. 1064.

Il polimero dell'aldeide isobutilica che l'autore aveva ottenuto per l'azione del cloro sull'aldeide ben raffreddata, si forma pure facendo agire su di essa piccole quantità di bromo e jodio.

291. **J. Grabowski** — *Azione dell'acido piromellitico sull'αnaftol,* p. 1065.

Nelle due precedenti comunicazioni intorno all'azione degli acidi polibasici sull'α-naftol, l'autore aveva mostrato che si formano due classi di corpi, cioè una che conserva i caratteri fenici del naftol e l'altra di corpi neutri e che possono considerarsi come anidridi dei corpi della prima classe.

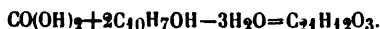
Digitized by Google

Tutti questi composti formansi per eliminazione d'acqua, con il gruppo OH dell'acido ed un atomo di H del nucleo della naftalina; in modo che i due gruppi restanti si riuniscono formando un composto acetonico.

L'acido carbonico con l'αnaftol dà un composto la cui formola è:

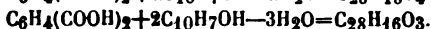
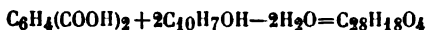
$$C_{21}H_{12}O_3 = CO{\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{10}H_6}{C_{10}H_6}}>O.$$

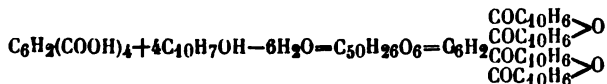
ossia

$$CO(OH)_2 + 2C_{10}H_7OH - 3H_2O = C_{21}H_{12}O_3.$$

L'acido ftalico dà due corpi:

$$C_{28}H_{18}O_4 \text{ e } C_{28}H_{16}O_3$$

ossia:

$$C_6H_4(COOH)_2 + 2C_{10}H_7OH - 2H_2O = C_{28}H_{18}O_4$$
$$C_6H_4(COOH)_2 + 2C_{10}H_7OH - 3H_2O = C_{28}H_{16}O_3.$$

Però con l'acido piromellitico non può ottenersi un corpo analogo che avrebbe dovuto essere un tetra-acetone. La difficoltà sta in ciò che l'acido piromellitico reagisce sull'αnaftol in modo estremamente energico e si formano prodotti dipendenti dalla temperatura e dal rapporto delle due sostanze e molto più complessi. Come; più importante l'autore crede di avere ottenuto il composto $C_{50}H_{26}O_6$, cioè:

$$C_6H_2(COOH)_4 + 4C_{10}H_7OH - 6H_2O = C_{50}H_{26}O_6 = C_6H_2\begin{matrix}COC_{10}H_6 \\ COC_{10}H_6 \\ COC_{10}H_6 \\ COC_{10}H_6\end{matrix}\begin{matrix}>O \\ \\ >O\end{matrix}$$

Questo composto che l'autore chiama *piromelliteina-tetraαnaftolanidride* (N. 5) si forma nelle seguenti condizioni: Si scalda al bagno d' olio in un pallone 1 mol. di acido piromellitico e 4 di naftol alla temperatura di 300° sino a che si svolge acqua; la massa che si ottiene si polverizza si tratta con acetone e si filtra; rimane allora sul filtro un precipitato bruno giallastro che purificato per cristallizzazione dal fenol caldo e lavato con acetone ed alcool ha la composizione:

$$C_{50}H_{26}O_6 + C_6H_5.OH,$$

mentre nelle acque madri restano i composti 4α e 4β (vedi sotto) che cristallizzano il primo in fogliuzze piccoli e sottili, ed il secondo in aghetti sottilissimi. La piromelliteina-α-naftolanidride perde il suo fenol per lo scaldamento a 260° e corrisponde allora alla composizione $C_{50}H_{26}O_6$.

α e β- piromelliteina-tetra α-noftolemianidride (4α e 4β). Questi due composti si formano, come fu accennato, contemporaneamente al N. 5° e nella preparazione di altri composti dell' acido piromellitico e il naftol; essi si differenziano per la loro forma cristallina; sono ambo solubili nel fenol, insolubili nell'acqua, alcool, etere, acetone e benzina.

Il composto (4α) cristallizzato dal fenol e disseccato a 100° ha la composizione $2C_{50}H_{28}O_7 + C_6H_5OH$; a 260° perde il fenol. Quello (4β) disseccato a 260° ha la composizione $C_{50}H_{28}O_7$. Questi due corpi si formano per la seguente reazione:

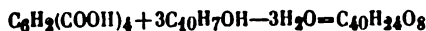
$$4C_{10}H_7OH + C_6H_2(COOH)_4 - 5H_2O = C_{50}H_{28}O_7$$

γ. *Piromelliteinatetra-α noftolemianidride* (4γ): Si forma insieme al composto N.5 per l'azione dell'acido piromellitio con l'αnaftol a 300° ed in altre preparazioni: esso

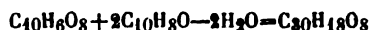
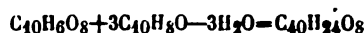
Digitized by Google

resta in soluzione quando si tratta il prodotto grezzo con l'acetone e si depone in cristalli bruni microscopici, che seccati a 150° hanno la composizione $C_{50}H_{28}O_7$; esso si fonde a 265°, a quanto pare perdendo ancora acqua.

Acido tri-α-noftolpiromellitenico (N.2). Si ottiene scaldando 1 mol. d'acido piromellitio e 3 mol. di αnaftol a 250° sino a che si perde acqua: costituisce una polvere bruna, che a 245° si fonde e si solidifica nuovamente a 280-300°; è solubile negli alcali, l'alcool, l'etere e l'acetone e corrisponde alla formola $C_{40}H_{24}O_8$. L'equazione per la quale prende origine è la seguente:

$$C_6H_2(COOH)_4+3C_{10}H_7OH-3H_2O=C_{40}H_{24}O_8$$

Acido tri-α-naftolemianidridopiromellitenico (N. 3). Si ottiene come il precedente, ma scaldando a 280-300°, corrisponde alla formola $C_{40}H_{22}O_7$.

L'autore infine dà il seguente quadro dei composti ch'egli ha sin ora ottenuto con l'αnaftol e gli acidi piromellitico, ftalico e carbonico:

N. 1. *Acido di-α-naftolpiromellitenico*:

$$C_{10}H_6O_8+2C_{10}H_8O-2H_2O=C_{30}H_{18}O_8$$

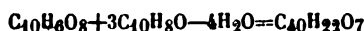
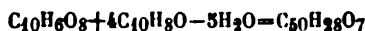
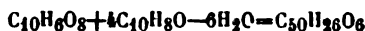
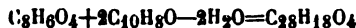
N. 2. *Acido tri-α-naftolpiromellitenico:*

$$C_{10}H_6O_8+3C_{10}H_8O-3H_2O=C_{40}H_{24}O_8$$

N. 3. *Acido tri-α-naftolemianidridopiromellitenico:*

$$C_{10}H_6O_8+3C_{10}H_8O-4H_2O=C_{40}H_{22}O_7$$

N. 4. *α, β γ-piromelliteina-tetra-αnaftolemianidride:*

$$C_{10}H_6O_8+4C_{10}H_8O-5H_2O=C_{50}H_{28}O_7$$

N. 5. *Anidride piromelliteina-tetraαnaftolica:*

$$C_{10}H_6O_8+4C_{10}H_8O-6H_2O=C_{50}H_{26}O_6$$

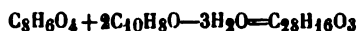
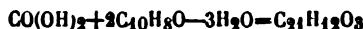
N. 6. *Ftaleina di-αnaftol:*

$$C_8H_6O_4+2C_{10}H_8O-2H_2O=C_{28}H_{18}O_4$$

N. 7. *Ftaleina-diαnaftolanidride:*

$$C_8H_6O_4+2C_{10}H_8O-3H_2O=C_{28}H_{16}O_3$$

N. 8. *Carboneina-diαnaftolanidride:*

$$CO(OH)_2+2C_{10}H_8O-3H_2O=C_{21}H_{12}O_3$$

292. J. Grabowscki — *Sopra i composti dell'acido solforico col cloral,* p. 1070.

L'autore aveva precedentemende descritto un composto di clorale e d'acido solforico della composizione $C_8H_6Cl_{12}S_2O_{11}$ (Gazz. chim. t. III, p. 434).

Avendo ora studiato meglio questa reazione ha trovato che lavando la massa grezza con acqua fredda, sino a che il filtrato comincia a mostrare debolmente la reazione dell'acido solforico, e quindi cristallizzandolo dall'etere si ottiene lo stesso prodotto

Digitized by Google

$C_{10}H_9Cl_{15}S_3O_{16}$ che si forma per l'azione dell'anidride solforica sul clorale. Questo composto è il più stabile fra tutti quelli che forma il cloral con l' acido solforico; scaldato con l'alcool si scompone in H_2SO_4 ed alcoolato di cloral; si fonde a 70° scomponendosi, a più alta temperatura distilla del clorale e resta H_2SO_4 e cloralide. Abbandonato in un essiccatore si scompone in acido solforico e cloral insolubile, però all'aria riprende l'umidità e ritorna allo stato primitivo; col cloruro d' acetile dà un nuovo composto della composizione $C_8H_{12}Cl_{12}S_3O_{17}$, che cristallizzato dal cloruro d'acetile forma belli aghetti fusibili a 92°.

Se si mischia del cloral con 4 a 6 parti d'acido solforico fumante, e quindi senza aggiungere acqua si toglie l'acido solforico eccedente gettando il tubo sopra un mattone di terra, si forma un composto della composizione seguente:

$$C_8H_6Cl_{12}S_2O_{11}+4H_2O$$

L'autore accenna in fine che trattato con l'acido solforico fumante l'acetale biclorurato, si ottiene un corpo ben cristallizzato, che si fonde a 129° ed ha la composizione $C_6H_5Cl_5O_3$; può considerarsi come formato dall' unione di 3 mol. d'aldeide biclorurata che hanno perduto HCl.

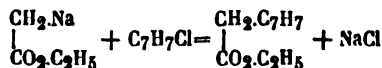
293. **A. Bruening** — *Risposta all' osservazione di Coupier sulla preparazione della fucsina senza acido arsenico*, p. 1072.

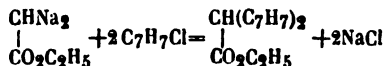
294. **H Landolt** — *Sul potere di rifrazione specifico dell'acido tartrico e dei suoi sali*, p. 1073.

295. **J. A. Groshans** — *Sulla natura degli elementi (corpi chimici non decomposti)*, p. 1079.

296. **Lydia Seseman** — *Sull'acido acetico benzilato e dibenzilato*, p. 1085.

L'autore ha fatto reagire il cloruro di benzile sull'etere acetico sodato, scaldando per più ore a 200° in un bagno ad olio; quindi si tratta con acqua, si separa l'olio, e si distilla frazionatamente. Le porzioni bollenti a più bassa temperatura (240-260°) saponificato hanno dato acido idrocinnamico $C_9H_{10}O_2$, fusibile a 47° bollente a 280°, formatosi per la seguente reazione:

$$\begin{matrix} CH_2.Na \\ | \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + C_7H_7Cl = \begin{matrix} CH_2.C_7H_7 \\ | \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + NaCl$$

La parte bollente sopra 300° fornisce un altro acido che si fonde a 85° ed ha la composizione $C_{16}H_{16}O_2$ del dibenzilacetico, formatosi per la reazione seguente:

$$\begin{matrix} CHNa_2 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2C_7H_7Cl = \begin{matrix} CH(C_7H_7)_2 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2NaCl$$

297. **A. Kekulé e A. Fleischer**—*Ricerche sopra alcuni corpi del gruppo della canfora. Carval e carvacrol;* p. 1087.

La parte ossigenata dell' essenza di *carum carvi*, dalla quale Schweizer preparò nel 1841 un corpo che disse carvacrol è stata studiata da molti chimici; gli autori han ripreso questo studio, cominciando dall'isolare per distillazioni frazionate il *carvol*, liquido bollente a 224-225°; questo trattato con acido ortofosforico cristallizzato fornisce il *carvacrol*, che gli autori hanno riconosciuto in tutto identico all'ossicimene già descritto ed al canfocreosoto di Claus. Questi composti sono però isomeri semplicemente col timol, il quale fornisce un acido timotico fusibile a 120°, mentre il carvacrol dà un acido che gli autori chiamano *carvacrotinico*, fusibile a 133-134°.

Digitized by Google

il carvacrol dà un solfacido cristallizzato, il quale ossidato fornisce del *timochinone* identico a quello che dà il timol ordinario.

298. J. de Santos e Silva—*Sull' acido bromocanfocarbonico;* p. 1092.

Baubigny ha mostrato da alcuni anni che la canfora in soluzione nel toluene bollente, trattata con sodio, si trasforma in parte in un prodotto di sostituzione sodico ed in parte nel composto sodico del borneol; se poi si tratta questo miscuglio con anidride carbonica si formano i sali degli acidi borneol carbonico, poco stabile, e canfocarbonico: quest'ultimo acido che si fonde a 118-119°, gli autori lo hanno trattato con bromo raffreddando; quindi hanno sciolto il prodotto cristallino nella potassa ed hanno precipitato con HCl; si ottiene così dell'acido *monobromo canfocarbonico:*

$$C_{15}H_{15}BrO_3$$

Esso è solubilissimo nell' alcool e l' etere; poco solubile nell' acqua; si fonde a 109-110° e si scompone facilmente in CO_2 e canfora bromata. I suoi sali sono poco stabili, e se si cerca di sciogliere l' acido nell' acqua di barite si precipita direttamente carbonato baritico. Però trattando l'acido con ammoniaca acquosa e aggiungendo acetato baritico alla soluzione si forma un precipitato cristallino di sale baritico $(C_{10}H_{14}BrO_3)_2Ba$, e analogamente può prepararsi il sale argentico.

299. W. Carleton Williams — *Sull' acido terebinico e l' acido piroterebinico;* p. 1094.

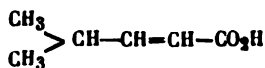
Come è noto ossidando l' essenza di terebentina con acido nitrico si ottiene l' acido terebenico, dal quale per eliminazione di CO_2 si forma poi l' acido piroterebinico. L'autore ha ripreso questo studio.

Operando nelle condizioni di Caillot (*Annales Chimie Phys.* (3). XXI, 27) ha ottenuto dell' acido terebinico puro fusibile a 175° (Caillot. 168°); egli ha pure confermato l' osservazione di Svanberg e di Eckmann che questo acido oltre ai sali normali $C_7H_9MO_4$ dà dai diterebinati $C_7H_{10}M_2O_5$.

Sciogliendo il carbonato baritico nell'acido e svaporando ottenne infatti il terebinato baritico incristallizzabile $(C_7H_9O_4)_2Ba+2H_2O$, mentre facendo bollire con acqua di barite, togliendo l' eccesso di barite con CO_2 e precipitando con alcool si forma il diterebinato baritico cristallino $C_7H_{10}BaO_5+3H_2O$. Analogamente col carbonato argentico si ottiene il terebinato $C_7H_9AgO_4$, e dal diterebinato baritico per precipitazione può ottenersi il diterebinato argentico $C_7H_{10}Ag_2O_5$; inoltre dalle acque madri del terebinato argentico si ottiene un sale della composizione $C_7H_9AgO_4+C_7H_{12}O_5$ che non perde acqua a 110°.

L' *acido piroterebinico* che si forma quasi nella quantità teoretica, bolle a 210°. il sale argentico ha la composizione $C_6H_9AgO_2$ e quello baritico: $(C_6H_9O_2)_2Ba+3H_2O$; col bromo si combina direttamente dando un acido che si ottiene difficilmente cristallizzato, della composizione del *bibromocapronico* $C_6H_{10}Br_2O_2$, che ripristina l' acido piroterebinico per l'azione dell'amalgama di sodio.

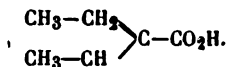
L' acido piroterebico ridotto però con HI pare che dia acido capronico; fuso con la potassa si scompone in acido acetico ed isobutirico, onde bisogna rappresentarne la sua costituzione con la formola:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH—CH=CH—CO_2H$$

L'autore infine ha trattato l'acido terebenico col percloruro di fosforo, allo scopo d'indagarne la costituzione, ma ha ottenuto un derivato monoclorurato $C_7H_9ClO_4$ fusibile a 189,5-190°.

300. W. Petrieff—*Sull'acido etilcrotonico;* p. 1098.

Digitized by Google

L' acido etilcrotonico isomero del piroterebico si scompone per l' azione della potassa, secondo Frankland e Duppa in acido acetico e butirico; però non è stato detto quale acido butirico si forma. L' autore ha perciò ripreso questo esame ed ha trovato che si forma acido butirico normale. Questo fatto conferma per l'acido etilcrotonico la nota formola:

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ CH_3-CH \end{matrix}\!\!>\!C-CO_2H.$$

301. **H. Roemer.** *Sopra derivati dell'alcool propilico normale;* p. 1101.

La *tripropilammina* bolle a 144-146°, ed è un olio leggero poco solubile nell'acqua.

L'etere propilclorocarbonico si forma per l'azione del fosgene sull'alcool propilico, ed è un liquido di odore irritante che bolle verso 120-130° ed è più pesante dell'acqua. Trattato con propilato sodico fornisce del *carbonato propilico*, liquido mobile più leggiero dell'acqua, e bollente a 160 165°.

L' *uretana* propilica fu ottenuta trattando con ammonica il corrispondente etere clorocarbonico, e si fonde a 50°, come già aveva trovato Cahours

Facendo agire sull'etere propilclorocarbonico dell' anilina si forma *l'etere propilico fenilcarbonico* $CO\begin{matrix} NHC_6H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}$ che si fonde a 57-59° e bolle a 240 260°.

302. **A. Brückner** — *Notizia preliminare,* p. 1103.

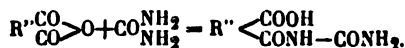
Facendo digerire lungamente della paranitroanilina con solfuro di carbonio in soluzione alcooolica si svolge H_2S e si forma la *dinitrosolfocarbanilide:*

$$CS\begin{matrix} NH.C_6H_4NO_2 \\ NH.C_6H_4NO_2 \end{matrix}$$

Essa forma piccoli aghi gialli fusibili a 161°.

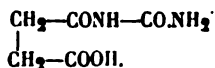
303. **W. H. Pike**—*Sopra alcuni omologhi dell' acido ossalurico;* p. 1104.

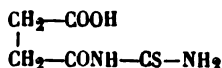
Facendo agire l'urea sopra le anidridi degli acidi bibasici ha luogo la reazione indicata dalla seguente equazione generale:

$$R''\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!O + CO\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} = R''\!\!<\!\begin{matrix} COOH \\ CONH-CONH_2. \end{matrix}$$

In tal modo furono ottenuti i seguenti corpi:

Acido succincarbonico. Si scaldano quantità equivalenti d'anidride succinica ed urea a 120-130°, quindi si lava con alcool per togliere l'anidride in eccesso e si cristallizza dall'acqua.

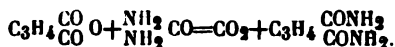
Il nuovo acido è quasi insolubile nell' alcool e l' etere; dall' acqua cristallizza in piccoli ciuffi splendenti e si fonde a 203-205°. La sua analisi conduce alla formola.

$$\begin{matrix} CH_2-CONH-CO.NH_2 \\ | \\ CH_2-COOH. \end{matrix}$$

Acido succinosolfocarbamico. Si ottiene come il precedente scaldando a 140° solfourea ed anidride succinica; si fonde a 210,5-211° ed ha la composizione:

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CONH-CS-NH_2 \end{matrix}$$

Azione dell'anidride citraconica sull'urea. Scaldando insieme queste due sostanze

Digitized by Google

già a 115° si svolge CO_2 e si forma *citraconamide*, probabilmente per l'equazione:

$$C_3H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}O+\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}CO=CO_2+C_3H_4\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix}.$$

Colla solfurea e l'anidride citraconica si ottiene però:

Acido citraconsolfocarbamico, il quale si fonde a 222-223° ed ha la composizione:

$$C_3H_4\begin{matrix}COOH\\CONH.CS.NH_2\end{matrix}.$$

Azione della lattide sull'urea e la solfurea. Si ottiene lattamide e anidride carbonica o pure ossisolfuro di carbonio.

304. **J. H. van't Hoff**—*Sopra una nuova sintesi dell'acido propionico*; p. 1107

Scaldando insieme ossalato potassico ed etilato sodico, distillano prodotti oleosi che non sono stati esaminati, ed il residuo trattato con acido solforico e distillato fornisce acido formico e propionico.

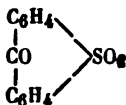
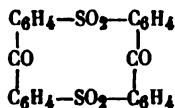
305. **W. Spring**—*Studi sugli acidi politionici;* p. 1108.

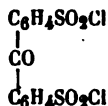
306. **J. Beckmann**—*Sopra alcuni derivati del benzofenone*; p. 1112.

Trattando il benzofenone con l'acido solforico ed aggiungendo acqua resta in soluzione l'acido benzofenonsolforico e si precipitano dei fiocchi di una sostanza che sta col benzofenone nelle stesse relazioni della solfobenzide alla benzina. Il nuovo composto è solubile nell' alcool, l'etere e il cloroformio, e cristallizza in aghi o in prismi fusibili a 186-187°. La sua analisi conduce alla formola:

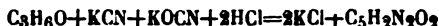
$$\begin{matrix}C_6H_4\diagdown\\ | \quad\quad\\ CO \quad\quad >SO_2\\ | \quad\quad\\ C_6H_4\diagup\end{matrix}$$

o pure:

$$\begin{matrix}C_6H_4-SO_2-C_6H_4\\ | \qquad\qquad | \\ CO \qquad\qquad CO\\ | \qquad\qquad | \\ C_6H_4-SO_2-C_6H_4\end{matrix}$$

Trattando col pentacloruro di fosforo il sale sodico dell'acido benzofenondisolforico si forma una sostanza che cristallizza dal cloroformio in piccoli cristalli bianchi, fusibili a 134° e che hanno la composizione di un cloruro:

$$\begin{matrix}C_6H_4SO_2Cl\\ | \\ CO\\ | \\ C_6H_4SO_2Cl\end{matrix}$$

307. **F. Urech** — *Sopra i derivati cianici dell'aldeide e l'ammonioaldeide,* p. 1113.

Aggiungendo dell'acido cloridrico ad un miscuglio di acetone, cianuro e cianato potassico si forma, come è noto, dell'acetonilurea per la seguente reazione:

$$C_3H_6O+KCN+KOCN+2HCl=2KCl+C_5H_8N_2O_2$$

L'autore ha ora ripetuto la stessa esperienza con l'aldeide (aldeidato ammonico) ed ha infatti ottenuto la *lactilurea* $C_4H_6N_2O_2$, ch' egli avea precedentemente preparato con l'acido cianico e l'alanina.

Digitized by Google

Per l'azione dell'acido cianidrico nascente sull'aldeidato ammonico non ha ottenuto la diacetocianidrina, ma bensì una sostanza cristallizzata e fusibile a 67-68° della composizione $C_6H_9N_3$.

308. **R. Biedermann** — *Sul nitronaftol*, p. 1117.

Trattando la nitronaftilammina con soluzione acquosa di potassa si sostituisce l'amidogruppo con l'ossidrile; però il miglior modo di preparare il nitronaftol è di far bollire con soluzione di soda concentrata la nitroacetonaftalide. Del nitronaftol che qui si forma, già esaminato dall'autore insieme ad Andreoni, il Biedernam ha ora esaminato i seguenti sali:

$C_{10}H_6NO_2.OK$:	Cristalli arancio oscuro, solubili facilmente nell'acqua ed anche nell'alcool e l'etere.
$C_{10}H_6NO_2.ONa+2H_2O$.	Aghi rosso cremisi solubili nell'acqua e l'alcool.
$C_{10}H_6NO_2.ONH_4$.	Cristalli riuniti a stella.
$(C_{10}H_6NO_2.O)_2Ba+H_2O$.	Aghi splendenti rosso oscuri con dicroismo bleu.
$(C_{10}H_6NO_2.O)_2Ca+3H_2O$.	Aghetti rossobruni.
$(C_{10}H_6.NO_2.O)Pb$.	Polvere rosso scarlatto poco solubile nell'acqua.
$C_{10}H_6.NO_2.OAg$.	Polvere rosso cremisi.

L'autore non è riuscito ad avere il nitronaftol direttamente per l'azione dell'acido nitrico sull'α-naftol o sopra il suo derivato acetilico.

Per l'azione del bromo sull'αnaftol ha ottenuto un derivato bibromurato:

$$C_{10}H_5Br_2OH,$$

che cristallizza in aghi scoloriti fusibili a 111°.

309. **G. Kraemer** — *Risposta*, p. 1120.

L'autore che dirige la fabbrica di prodotti chimici di C. A. Kahlbaum, declina ogni responsabilità intorno all'equivoco avvenuto al Barbaglia, il quale credendo di lavorare con aldeide isobutilica aveva invece per le mani dell'acetone.

310. **A. C. Oudemans J.** — *Sopra un nuovo acido, il padocarpico*, p. 1122.

E'autore ha estratto quest'acido dalla resina cristallina del *Padocarpus cupressina var. imbicata,* trattandola con alcool, dal quale si ottennero piccoli cristalli appartenenti al sistema rombico; esso è insolubile nell'acqua quasi insolubile nella benzina o il cloroformio ed il solfuro carbonico, e si scioglie bene nell'alcool. l'etere e l'acido acetico: si fonde a 187-188° e corrisponde alla formola $C_{17}H_{22}O_3$. Trattato con l'acido nitrico dà un derivato mononitrato ed uno binitrato.

311. **A. C. Oudemans J.** — *Sulla costituzione dell'acido podocarpico*, p. 1125.

Distillando il sale calcico del nuovo acido distilla un catrame dal quale il vapor d'acqua trasporta del paracresol C_7H_8O e un idrocarburo C_9H_{14} che l'autore chiama *carpene*, mentre dal residuo per distillazioni nel vuoto possono ottenersi due corpi fenici cioè l'*idrocarpol* $C_{16}H_{20}O$ e il *metantrol* $C_{15}H_{12}O$.

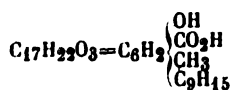
Carpene. Bolle a 155-157° e si comporta come il terpene; assorbe l'ossigeno dall'aria e si trasforma in un corpo resinoso della composizione $C_{18}H_{28}O_2$.

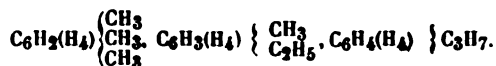
Idrocarpol. È un corpo fluido denso giallastro di debole odore aromatico, che bolle nel vuoto a 220-230°, il quale scaldato lungamente alla pressione ordinaria si scompone in carpene, paracresol, metantrol e forse anche CH_4.

Metantrol. E un fenol solido fusibile a 122° che si forma in quantità piccolissima.

L'autore da questi fatti è condotto a rappresentare l'acido podocarpico colla formola di costituzione:

$$C_{17}H_{22}O_3=C_6H_2\begin{cases}OH\\CO_2H\\CH_3\\C_9H_{15}\end{cases}$$

Digitized by Google

nella quale il radicale C_9H_{15} avrebbe una delle seguenti costituzioni:

$$C_6H_2(H_4)\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}, \quad C_6H_3(H_4)\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}, \quad C_6H_4(H_4)\}C_3H_7.$$

312. **H. Huebner e H. Retschy** — *Sopra una base dalla nitrobenzanilide*, p. 1128.

Gli autori comunicano ora ulteriori dettagli sulla base $C_{13}H_{10}N_2$ da loro precedentemente ottenuta (Gazz. chim. t. III, p. 515).

La base libera forma corti aghi scoloriti, quasi insolubili nell'acqua, poco solubili nella benzina ed il cloroformio e solubili nell'alcool: si fonde a 240°. Il *cloridrato* $C_{13}H_{10}N_2,HCl$ si presenta in aghi sottili scoloriti; il *cloroplatinato* $(C_{13}H_{10}N_2)_2(HCl)_2PtCl_4$ forma aghetti gialli; il *nitrato* è costituito da aghi bianchi come il solfato.

Infine la base può venire direttamente nitrata.

313. **J. Jobst** — *Sulle cortecce di china di Giava*, p. 1129.

314. **A. Henninger** — *Corrispondenza di Parigi del 29 luglio* 1873, p. 1133.

315. **R. Gerstl** — *Corrispondenza di Londra del 12 agosto*, p. 1135.

In questa corrispondenza non si parla che di nuovi risultati ottenuti da Gladstone e Tribe per l'azione delle loro coppie di rame e zinco sopra i composti organici: però daremo in seguito il sunto di questo importante lavoro.

316. *Patenti per la Francia*, p. 1138.

317. *Patenti per la Gran Brettagna e l'Irlanda*, p. 1140.

E. Paternò

Digitized by Google